

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

PROGRAMA ACADÉMICO DE FÍSICA Y MATEMÁTICA

**Estudio de la estructura cristalina de la enargita por
difractometría de R-X**

TESIS

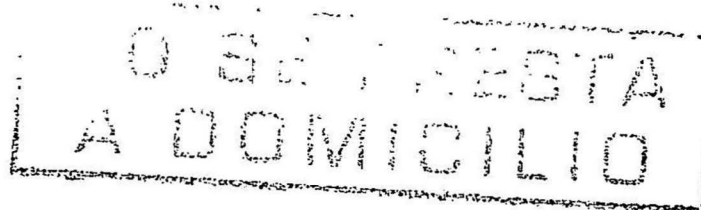
Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

AUTOR

Luis Salazar De Paz

Lima - Perú

1980



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

PROGRAMA ACADÉMICO DE FÍSICA Y MATEMÁTICA

042'

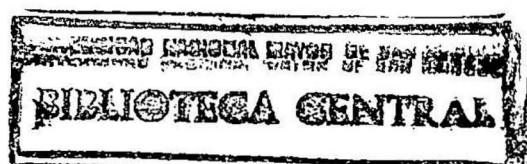
ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE LA ENARGITA POR DIFRACTOMETRIA DE R-X

**Tesis presentada para Optar
el Título de Licenciado en Física**

LUIS SALAZAR DE PAZ

LIMA - PERU

1980



DEDICATORIA

A LUISA, quien me ha ayudado a permanecer sumergido en el mundo vivo de la Geometría de las Ideas, la Ciencia, las Artes y las Humanidades en un entramado ideal, que por sí mismo, es una realidad.



A G R A D E C I M I E N T O

Así como las Ideas solo pueden brotar del ser mismo social e histórico del hombre, la gratitud mana de un sentimiento nato.

Podría resultar enojoso a la hora del agradecimiento, algún imperdonable olvido; por tal, en lo posible, evitaré referirme individualmente.

Mi reconocimiento al Departamento Académico - de Física de la UNMSM,, por las facilidades otorgadas en su Laboratorio de Espectroscopía para el análisis de materiales. Al Programa Académico de Física Matemática. Al Centro de Computación Electrónica, por apoyarme con su Sistema de Cómputo. A los distinguidos profesores del Grupo de Estudios de Rayos X. A todos los colegas del Departamento - de Física.

Quiero hacer constar, preferentemente, mi reconocimiento a la Señorita Luisa A. Pacheco Vega, en quien, en todas las fases del trabajo, encontré a la rigurosa crítica, asesora, técnica y, lo que es más importante, la compañera que permanentemente me prestó su ayuda moral y su estímulo.



I N D I C E

Pag.

INTRODUCCION.

CAPITULO I DIFRACTOGRAMAS.

- 1.1.- Toma de difractogramas. 1
- 1.2.- Análisis de difractograma e iden
tificación. 1
- 1.3.- Estudio preliminar de un cristal
incognita. 2

CAPITULO II INDIZADO.

- 2.1.- Descripción y análisis experimental. PRIMERA PARTE. 4
- 2.2.- Procedimiento de Hesse-Lipsen
Sistema ortorrómbico. 4
- 2.3.- Deducción y análisis experimental. SEGUNDA PARTE. 7
 - 2.3.1.- Para difractograma 1. 7
 - 2.3.1.- Para difractograma 2. 9

CAPITULO III ESTRUCTURA CRISTALINA.

- 3.1.- Introducción. 12
- 3.2.- La celda unidad. 12
- 3.3.- Determinación de la red espacial. 12
- 3.4.- Determinación del número de átomos por celda unidad. 14
- 3.5.- Determinación del grupo espacial
por extinciones. 14

CAPITULO IV FACTORES QUE AFECTAN LA INTENSIDAD DE REFLEXION.

- 4.1.- Introducción 18

4.2.- Determinación del factor de dispersión atómica.	18
4.3.- Determinación del factor de Lorentz-polarización.	18
4.4.- Factor de multiplicidad.	18
4.5.- Factor de estructura observado.	19

CAPITULO V DISTRIBUCION DE DENSIDAD ELECTRONICA.

5.1.- Introducción.	20
5.2.- Localización de las posiciones atómicas. Un método.	21
5.3.- Síntesis de Fourier.	23
5.4.- Análisis de la densidad electrónica para el grupo espacial $Pm\bar{2}_1$	25
5.5.- Proceso experimental-computacional de mapeo de la densidad electrónica.	29

CAPITULO VI PROCESOS COMPUTACIONALES.

6.1.- Introducción.	31
6.2.- Documentación HIPO.	31
6.2.1.- Tabla visual de contenido.	31
6.2.2.- Diagrama de visión General.	32
6.2.3.- Diagramas de Detalle.	32

CONCLUSIONES.

APENDICE.

- A1.- Difractogramas.
- A2.- Gráficos de factores de dispersión atómica.
- A3.- Programas FORTRAN - código TLS16.

BIBLIOGRAFIA.

I N T R O D U C C I O N

"El reino mineral, con su aparente pétrea inmovilidad, es una verdadera sinfonía, en la que lentos pero insospechados movimientos van sucediéndose unos tras otros armonizando y confundándose a su vez en la gran sinfonía del reino orgánico."

La Enargita, $As_4S_4Cu_3$, es un mineral (sulfosal) relativamente raro, pero se le encuentra en abundancia en Morococha, Cerro de Pasco y buena parte de la serranía andina. Se la encuentra en filones y depósitos de reemplazamiento asociado en la pirita, blenda y galena así como a la bornita, tetraedrita, covelina y calcosita.

La Enargita es una mena de cobre, además de ella se obtiene el óxido de arsénico. En este trabajo se trata de realizar un estudio de su estructura cristalina por difracción de rayos X. Se supone que previamente se han realizado pruebas químicas y macroscópicas para el mejor conocimiento del tipo de muestra. Se llegará hasta el mapeo de distribución electrónica.

El objetivo fundamental es el de contribuir a la mejor comprensión y de tener técnicas de estudio de sistemas cristalinos complicados en su determinación, como lo es el sistema ortorrómbico. Después de haber trabajado en sistemas mas simples (salazar-

De Paz, En. 1978) como los cúbicos y tetragonales.

Se ha usado un Difractómetro correspondiente al equipo General Electric RX-6 del Laboratorio de Espectroscopía de Rayos X del Departamento Académico de Física de la U.N.M.S.M. En lo correspondiente a la parte computacional, se hace uso del Sistema IBM - 1130 del Centro de Computación Electrónica (C.C.E.) de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. El presente trabajo se realiza de manera teórico-experimental.

El Capítulo I, trata del estudio preliminar de la muestra que se supone inicialmente un cristal desconocido.

El Capítulo II, da un método experimental para el indizado de un cristal ortorrómbico.

El Capítulo III, trata del estudio y determinación de los parámetros y forma de la red espacial así como de la determinación del grupo espacial por extinciones sistemáticas.

El Capítulo IV, trata los parámetros que más afectan las reflexiones de los Rayos X, emitiéndose aquellos que por razones de limitación de equipos y condiciones afectan en menor forma.

El Capítulo V, es muy importante, da un gran paso para la determinación precisa de las posiciones atómicas y con ello la completación de la determinación de la estructura cristalina.

El Capítulo VI, complementa el trabajo exponiendo, todo el proceso computacional realizado expe

rimentalmente a través de la avanzada técnica de documentación Hierarchy plus Input-Process-Output (HIPO).

Poseo la plena esperanza de haber contribuido en algo con los objetivos trazados por el Departamento Académico de Física de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

CAPITULO I

DIFRACTOGRAMAS

1.1. TOMA DE DIFRACTOGRAMAS.— Se ha obtenido dos patrones de difracción ambos de la misma muestra. La primera el 10.Nov.77 a las 14.30 hs. (difractograma 1), la segunda el 21.Feb.79 a las 11.00 hs. (difractograma 2).

Tomé un segundo difractograma, principalmente, por tres razones fundamentales, que analizaremos en la siguiente sección, y son los siguientes:

- 1° Noté un cierto corrimiento de los picos de difracción de mi muestra respecto a los dados por la ASTM.
- 2° Para resolver mejor los picos de menor intensidad que casi se confunden con el nivel de ruido.
- 3° Por motivos de investigación.

El Difractograma 1 se corrió de 10° a 130° con radiación de cromo $\text{Cr-}K_{\alpha 1}$, $\lambda = 2.28962 \text{ \AA}$.

El Difractograma 2 se corrió de 10° a 120° con radiación de cobre $\text{Cu-}K_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.54050 \text{ \AA}$.

1.2. ANALISIS DE DIFRACTOGRAMA E IDENTIFICACION.— Del difractograma se mide los ángulos, que son el doble del ángulo de Bragg 2θ , a partir de los picos producidos por los planos de reflexión del cristal en observación. Como se conoce la longitud de onda de la radiación incidente, haciendo uso de la ley de Bragg, se determina las distancias in-

terplanares d_{hkl} (ver Tabla 1.2.1.A, columna 3). en esta tabla en la columna cinco se añade las intensidades relativas observada (IR(OBS)), calculadas del difractograma.

Con estos datos se recurre a las Tablas Internacionales ASTM a fin de identificar la muestra. Después de una minuciosa selección se identificó verdaderamente como Knargita (ver Tabla 1.2.3) por coincidencia de las intensidades relativas de los picos principales, pero, encontrando un cierto corrimiento en las líneas; probablemente debido a un cierto descalibrado del equipo de R-X motivo por el cual se tuvo que hacer dos cosas, primero corregir los datos obtenidos y segundo tomar otro difractograma con la seguridad de calibración correspondiente. En el primer caso se ha encontrado una ecuación empírica de corrección para el difractograma 1; esta depende del $\cos^2 \theta$, respondiendo a la siguiente relación :

$$d(\text{corregido}) = d_{\text{obs}} + ((d_{\text{ASTM}} - d_{\text{obs}}) / \cos^2 \theta)$$

donde $((d_{\text{ASTM}} - d_{\text{obs}}) / \cos^2 \theta)$ es la corrección, la que da valores muy razonables (ver Tabla 1.2.1.B).

1.3. ESTUDIO PRELIMINAR DE UN CRISTAL DESCONOCIDO.

- Se utiliza las reflexiones a ángulos pequeños y la ley de Bragg.
- Se calcula sus distancias interplanares (d).
- Se supone estos como las dimensiones de la célula - unidad.
- Con estas supuestas dimensiones, se calcula entonces los espaciados y los ángulos de reflexión que deben aparecer sobre estos planos.



- Si la asignación original y la estructura de la celda elemental son correctas, será posible calcular las restantes reflexiones.
- Si la distribución así calculada no coincide con las reflexiones observadas, se deben ajustar los valores primitivos de los espaciados de la celda elemental de forma diferente.

TABLA 1.2.1.A

DIFRACTOGRAMA 1

1	2	3	4	5
INROI	2 θ	D	ID(CORRG)	IR(OBS)
1	20.6	6.4027	6.4619	6
2	26.8	4.9399	4.8660	12
3	42.0	3.1945	3.2238	100
4	44.0	3.0561	3.0839	36
5	46.0	2.9299	2.9772	31
6	47.8	2.8257	2.8787	81
7	62.4	2.2099	2.2237	10
8	68.6	2.0316	2.0732	10
9	74.1	1.9000	1.9157	5
10	76.6	1.8472	1.8664	88
11	83.3	1.7226	1.7376	38
12	91.3	1.6009	1.6154	26
13	92.5	1.5848	1.5957	36
14	95.4	1.5478	1.5659	38
15	108.4	1.4115	1.4510	7
16	129.9	1.2637	1.2767	12

TABLA 1.2.1.B CORRECCION DE PICOS DE REFLEXION

DIFRACTOGRAMA 1

1	2	3	4	5	6	7
INROI	2 θ	COS θ	D	IFACTOR CORREC.	DID(CORRG)	2 θ (CORRG)
1	20.6	.9680	6.4027	.0592	6.4619	20.409
2	26.8	.9463	4.9399	-0.0739	4.8660	27.215
3	42.0	.8716	3.1945	.0293	3.2238	41.608
4	44.0	.8597	3.0561	.0278	3.0839	43.590
5	46.0	.8773	2.9299	.0473	2.9772	45.237
6	47.8	.8359	2.8257	.0530	2.8787	46.875
7	62.4	.7316	2.2099	.0138	2.2237	61.983
8	68.6	.6824	2.0316	.0416	2.0732	67.048
9	74.1	.6370	1.9000	.0157	1.9157	73.410
10	76.6	.6159	1.8472	.0192	1.8664	75.683
11	83.3	.5583	1.7226	.0150	1.7376	82.440
12	91.3	.4887	1.6009	.0145	1.6154	90.275
13	92.5	.4782	1.5848	.0109	1.5957	91.708
14	95.4	.4529	1.5478	.0181	1.5659	93.976
15	108.4	.3422	1.4115	.0395	1.4510	104.205
16	129.9	.1793	1.2637	.0128	1.2767	127.492

TABLA 1.2.2

DIFRACTOGRAMA 2

1	2	3	4
NRO	2θ	D	IR(OBS)
1	15.00	5.9011	5
2	18.00	4.9249	6
3	27.67	3.2215	100
4	29.00	3.0761	22
5	30.34	2.9433	23
6	31.35	2.8507	70
7	35.17	2.5500	4
8	40.59	2.2307	24
9	49.00	1.8574	100
10	50.50	1.8056	13
11	52.95	1.7278	50
12	57.31	1.6060	18
13	58.00	1.5888	20
14	59.40	1.5545	15
15	60.00	1.5405	10
16	65.50	1.4238	10
17	75.00	1.2625	6
18	80.67	1.1899	4
19	82.00	1.1740	4
20	84.00	1.1512	6
21	92.00	1.0708	20
22	95.00	1.0447	14

TABLA 1.2.3 DE LAS TABLAS ASTM
Ficha ASTM - 10-436

1	2	3	4
NRO	D	IR	H K L
1	6.460	5	100
2	4.870	5	110
3	3.220	100	120,200
4	3.080	40	002
5	2.970	5	210
6	2.870	80	121,201
7	2.220	30	122,202
8	2.060	5	310
9	1.910	5	222
10	1.859	90	040,320
11	1.731	60	123,203
12	1.608	40	240,400
13	1.590	50	042,322
14	1.556	40	241,401
15	1.425	10	242,402,024
16	1.349	5	250,430
17	1.266	40	243,510,403
18	1.221	40	
19	1.197	40	

CAPITULO II

INDIZADO

2.1. DESCRIPCION Y ANALISIS EXPERIMENTAL. PRIMERA PARTE.

Esta es la parte más importante para determinar el sistema cristalino a que pertenece la muestra en observación. He ensayado métodos de indizado de cristales cúbicos, tetragonales y exagonales dando resultados negativos. El paso siguiente fué ensayar un método de indizado para cristales ortorrómbicos, el cual se presenta más dificultoso debido a que ya no son dos sino tres las constantes desconocidas A, B, C que deben determinarse. Para tal efecto se emplea un método semianalítico - donde se debe tener en cuenta una gran precisión del valor de $\sin^2 \theta$, considerando para ello ≈ 0.0005 (Wirkin - 1964).

2.2. PROCEDIMIENTO DE HESSE - LIPSON. SISTEMA ORTORROMBICO.

De la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (2.1)$$

de la distancia interplanar d_{hkl} existente entre los planos reticulares adyacentes en las redes espaciales simples:

$$1/d_{hkl}^2 = (h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2 \quad (2.2)$$

y, utilizando la convención de que la reflexión de orden n de un plano tiene índices que son n veces los índices de Miller (Barret 1957, p.95) se encuentra:

$$\sin^2 \theta_{hkl} = (\lambda h/2a)^2 + (\lambda k/2b)^2 + (\lambda l/2c)^2$$

haciendo

$$A = (\lambda / 2a)^2, \quad B = (\lambda / 2b)^2, \quad C = (\lambda / 2c)^2 \quad (2.3)$$

$$\text{se llega a } \sin^2 \theta_{hkl} = A h^2 + B k^2 + C l^2 \quad (2.4)$$

Una característica interesante de (2.4) es que $\sin^2 \theta$ es, una suma simple de varias partes que dependen cada una de h , k ó l . De esta manera

$$\sin^2 \theta_{h00} = A h^2, \quad \sin^2 \theta_{0k0} = B k^2$$

sumando miembro a miembro, se obtiene

$$\sin^2 \theta_{h00} + \sin^2 \theta_{0k0} = A h^2 + B k^2 \quad (2.5)$$

pero esto es exactamente igual a

$$\sin^2 \theta_{hk0} = A h^2 + B k^2 \quad (2.6)$$

Consecuentemente, ocurren las siguientes relaciones

$$\sin^2 \theta_{hk0} = \sin^2 \theta_{h00} + \sin^2 \theta_{0k0}$$

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \sin^2 \theta_{00l} + \sin^2 \theta_{hk0} \quad (2.7)$$

$$\sin^2 \theta_{0kl} = \sin^2 \theta_{0k0} + \sin^2 \theta_{00l}, \text{ etc.}$$

Análogamente, cumple para las diferencias

$$\sin^2 \theta_{00l} = \sin^2 \theta_{h0l} - \sin^2 \theta_{h00}$$

$$\sin^2 \theta_{0k0} = \sin^2 \theta_{hkl} - \sin^2 \theta_{h0l} \quad (2.8)$$

$$\sin^2 \theta_{hk0} = \sin^2 \theta_{hkl} - \sin^2 \theta_{00l}, \text{ etc.}$$

El método de Hesse-Lipson se basa en la suposición que, si todas las combinaciones posibles de valores $\sin^2 \theta$ son usados para formar ecuaciones semejantes, como las (2.7) y (2.8), entonces el valor de $\sin^2 \theta$ aparecerá más frecuentemente de las reflexiones pinacoides (figura formada por dos caras paralelas (Dana 1974. pag. 87)) $h00$, $0k0$, $00l$. De los picos obtenidos se construye una Tabla de Diferencias, la que se describe ahora

Columna 1 Número de fila. (f_1, f_2, f_3, \dots , etc.)

Columna 2 2θ .

Columna 3 $\sin^2 \theta$.

Columna 4 $\sin^2 \theta_{f_2} - \sin^2 \theta_{f_1}, \sin^2 \theta_{f_3} - \sin^2 \theta_{f_1},$
 $\dots, \sin^2 \theta_{f_n} - \sin^2 \theta_{f_1}.$

Columna 5 $\sin^2 \theta_{f_3} - \sin^2 \theta_{f_2}, \sin^2 \theta_{f_4} - \sin^2 \theta_{f_2},$
 $\dots, \sin^2 \theta_{f_n} - \sin^2 \theta_{f_2}.$ etc.

se continúa, hasta que todas las diferencias posibles sean obtenidas (Tablas 2.2.1). Observar que los subíndices f_1, f_2, \dots, f_n indican número de filas en las Tablas. Seguidamente, estas diferencias se pasan a un diagrama como el mostrado en los Gráficos 2.2.1. La abscisa representa la diferencia en los pares ordenados de $\sin^2 \theta$, la ordenada representa el número de columna. Analizando la distribución de diferencias así graficada, se busca luego las ocurrencias, observando el número de segmentos acontecidos dentro de una región cuya anchura es el rango del error experimental (longitud aproximada de los segmentos) estimado como $\Delta \sin^2 \theta \simeq 0.0005$. Estas se muestran en las Tablas 2.2.2.

El paso siguiente es seleccionar, de estas ocurrencias, los valores de $\sin^2 \theta_{100}, \sin^2 \theta_{010}$ y $\sin^2 \theta_{001}$. Para esto se debe tener en cuenta lo siguiente:

- a) Recordar que uno o más valores de $\sin^2 \theta$ de las reflexiones pinacoides pueden ser igual o menor que el valor más pequeño de los valores $\sin^2 \theta$ observados.

TABLA 2.2.1.A TABLAS DE DIFERENCIAS

																	DIFRACTOGRAMA 1		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
180	20	SEV	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170
1	20.41	.0314																	
2	27.22	.0554	.0240																
3	41.61	.1261	.0947	.0707															
4	43.39	.1379	.1065	.0825	.0118														
5	45.24	.1479	.1164	.0925	.0218	.0100													
6	46.88	.1582	.1268	.1029	.0321	.0203	.0103												
7	61.88	.2651	.2337	.2094	.1390	.1272	.1172	.1069											
8	67.05	.3050	.2736	.2496	.1789	.1671	.1571	.1468	.0399										
9	71.41	.3573	.3259	.3019	.2312	.1894	.2094	.1991	.0922	.0523									
10	75.68	.3763	.3449	.3209	.2502	.2351	.2284	.2181	.1112	.0713	.0190								
11	82.44	.4342	.4028	.3788	.3081	.2963	.2863	.2760	.1691	.1292	.0769	.0579							
12	90.22	.5024	.4710	.4470	.3763	.3645	.3545	.3442	.2373	.1974	.1451	.1261	.0682						
13	91.71	.5148	.4834	.4594	.3887	.3769	.3669	.3566	.2397	.2098	.1575	.1385	.0806	.0124					
14	93.98	.5347	.5033	.4793	.4086	.3968	.3868	.3765	.2696	.2297	.1774	.1584	.1005	.0323	.0199				
15	104.21	.6227	.5913	.5673	.4966	.4848	.4748	.4645	.3576	.3177	.2654	.2464	.1885	.1203	.1079	.0850			
16	127.45	.8044	.7730	.7490	.6783	.6665	.6565	.6462	.5393	.4994	.4471	.4281	.3702	.3020	.2896	.2697	.1817		

TABLA 2.2.1.B TABLAS DE DIFERENCIAS

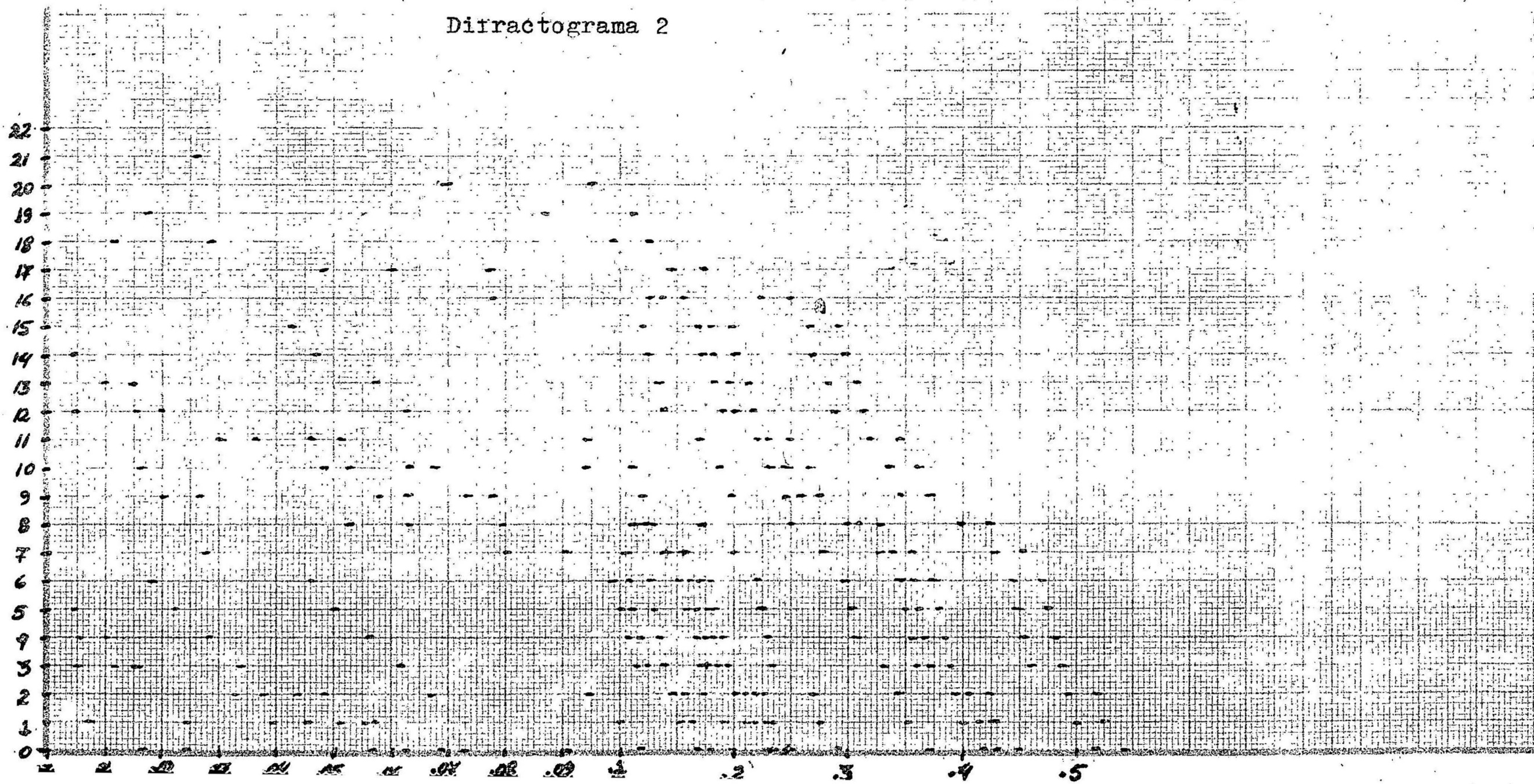
DIFRACTOGRAMA 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
NRD	2	SEN	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210
1	15.00	.0170																					
2	16.00	.0245	.0075																				
3	27.67	.0572	.0402	.0327																			
4	29.00	.0627	.0457	.0382	.0055																		
5	30.34	.0765	.0515	.0440	.0113	.0058																	
6	31.35	.0730	.0560	.0485	.0158	.0103	.0045																
7	35.17	.0913	.0743	.0668	.0341	.0286	.0228	.0183															
8	40.59	.1192	.1022	.0947	.0620	.0565	.0507	.0462	.0279														
9	49.00	.1720	.1550	.1475	.1248	.1093	.1035	.0990	.0807	.0528													
10	50.50	.1820	.1650	.1575	.1248	.1193	.1135	.1090	.0907	.0628	.0200												
11	52.95	.1987	.1817	.1742	.1415	.1360	.1302	.1257	.1074	.0795	.0267	.0167											
12	57.35	.2300	.2130	.2055	.1728	.1673	.1615	.1570	.1387	.1108	.0580	.0480	.0312										
13	58.00	.2350	.2180	.2105	.1778	.1723	.1665	.1620	.1437	.1158	.0620	.0520	.0363	.0050									
14	59.40	.2455	.2285	.2210	.1883	.1828	.1770	.1725	.1542	.1263	.0725	.0625	.0468	.0155	.0105								
15	60.00	.2500	.2333	.2255	.1928	.1873	.1815	.1770	.1587	.1308	.0780	.0680	.0513	.0200	.0150	.0045							
16	65.50	.2927	.2757	.2682	.2355	.2300	.2242	.2197	.2014	.1735	.1207	.1107	.0940	.0627	.0577	.0472	.0427						
17	75.00	.3706	.3536	.3465	.3334	.3079	.3025	.2976	.2793	.2514	.1986	.1886	.1715	.1400	.1356	.1251	.1206	.0779					
18	80.67	.4169	.4019	.3944	.3617	.3562	.3562	.3459	.3276	.2997	.2465	.2365	.2202	.1889	.1839	.1734	.1689	.1262	.0483				
19	82.00	.4304	.4134	.4059	.3732	.3677	.3619	.3574	.3391	.3112	.2584	.2484	.2317	.2004	.1954	.1849	.1804	.1377	.0598	.0115			
20	84.00	.4477	.4307	.4232	.3905	.3850	.3792	.3747	.3564	.3285	.2757	.2657	.2490	.2177	.2127	.2022	.1977	.1550	.0771	.0288	.0173		
21	92.00	.5274	.5004	.4929	.4602	.4547	.4489	.4444	.4261	.3982	.3454	.3354	.3187	.2874	.2824	.2719	.2674	.2247	.1468	.0385	.0870	.0697	
22	95.00	.5426	.5266	.5191	.4864	.4809	.4751	.4706	.4523	.4244	.3716	.3616	.3449	.3136	.3086	.2981	.2936	.2509	.1730	.1247	.1132	.0950	.0262

U.N.M.S.M.
D. A. de Física

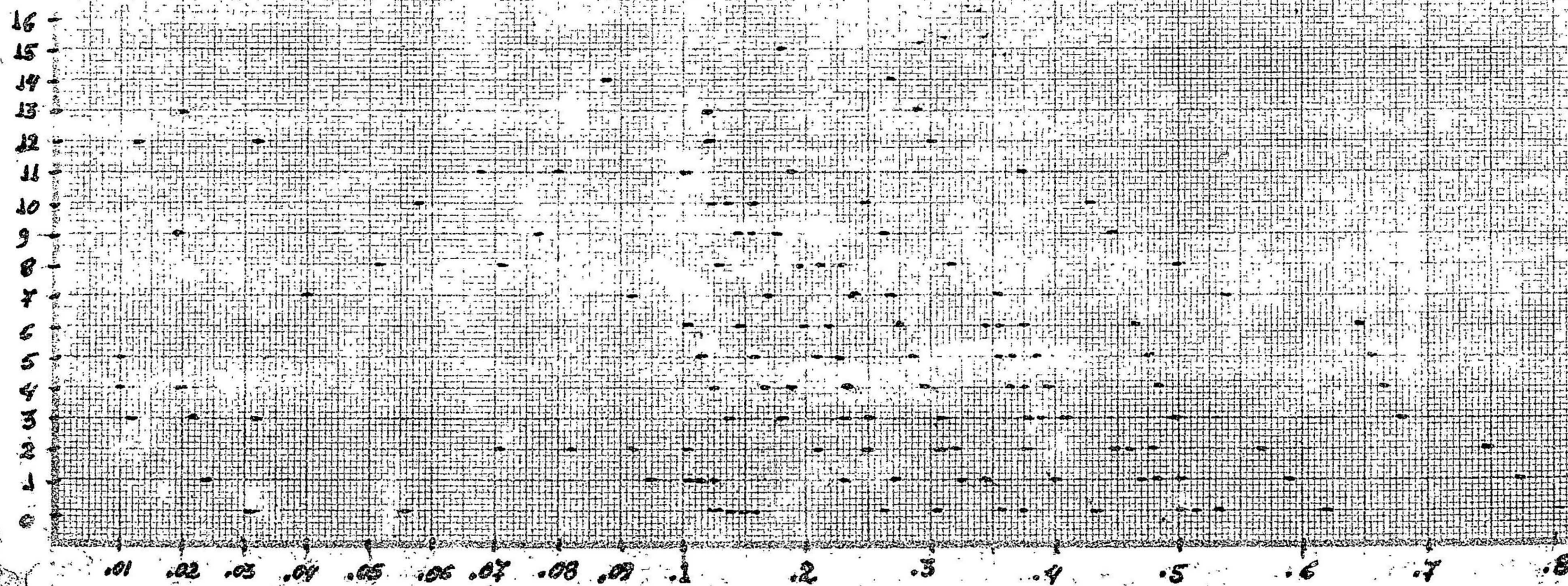
GRAFICO 2.2.1.a Método analítico de indizado del
patron de difracción del cristal
ortorrombico. Enargita ($\text{As Cu}_3 \text{S}_4$)

Difractograma 2



U.N.M.S.M.
D. A. de Física

GRÁFICO 2.2.1.b Método analítico de indizado del
patrón de difracción del cristal
ortorrómbico. Enargita (AsCu_3S_4)
Difractograma 1



1	2	3
DIFERENCIAS FREQ.		
MENORES QUE 0.1		
1	.0200	3
2	.0314	3
3	.0100	2
4	.0120	2
5	.0707	2
6	.0922	2
MAYORES QUE 0.1		
7	.3763	6
8	.1261	5
9	.1028	4
10	.1584	4
11	.2337	4
12	.3573	4
13	.5024	4
14	.1390	3
15	.1470	3
16	.2094	3
17	.3050	3
18	.2640	2
19	.5347	2

1	2	3
DIFERENCIAS FREC.		
MENORES QUE 0.1		
1	.0627	5
2	.0945	4
3	.0045	3
4	.0150	3
5	.0170	3
6	.0485	3
7	.0570	3
MAYORES QUE 0.1		
8	.1700	9
9	.1645	8
10	.1850	7
11	.1250	6
12	.2500	6
13	.3600	6
14	.1100	5
15	.2000	5
16	.2200	5
17	.1350	4
18	.1550	4
19	.1900	4
20	.3450	4

b) Verificar si la reflexión $\text{sen}^2 \theta_{100}$ seleccionada está presente, luego buscar los $\text{sen}^2 \theta_{200}$, $\text{sen}^2 \theta_{300}$, etc. y comparar con la lista de valores observados a ver si alguno se encuentra, los que no, se desprecian.

2.3. DEDUCCION Y ANALISIS EXPERIMENTAL, SEGUNDA PARTE.

2.3.1.- PARA DIFRACTOGRAMA 1.- Partiendo del hecho que los índices (100) corresponden a los planos paralelos más espaciados, estos deben corresponder a los planos transversales de la arista b. Como el $\text{sen}^2 \theta_{100}$ más probable es uno de los menores valores con mayor frecuencia de ocurrencia de las diferencias (ver Tabla 2.2.2.A), asumo que :

$$\text{sen}^2 \theta_{100} = 0.0314 = A \quad (2.9)$$

que corresponde al $\text{sen}^2 \theta_{f1}$ de la Tabla 2.2.1.A (fila 1, columna 3). Luego :

$$\text{Sen}^2 \theta_{200} = 2^2 \text{sen}^2 \theta_{100} = 4(.0314) = .1256 \approx .1261 = \text{sen}^2 \theta_{f3}$$

lo que hace esta selección aceptable,

$\text{sen}^2 \theta_{300} = 3^2 \text{sen}^2 \theta_{100} = 0.2826$, como este valor no se halla en la Tabla 2.2.1.A se desecha.

$$\text{sen}^2 \theta_{400} = 4^2 \text{sen}^2 \theta_{100} = 16(.0314) = .5024 = \text{sen}^2 \theta_{f12}$$

esto me asegura la mejor selección de $\text{sen}^2 \theta_{100} = .0314$

Despues de tanteos, como el valor .3763 es el que se repite mayor número de veces asumo que :

$$\text{sen}^2 \theta_{040} = 0.3763 = \text{sen}^2 \theta_{f10}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{010} = \text{sen}^2 \theta_{040} / 4^2 = 0.0235 = B \quad (2.10)$$

este valor se repite frecuentemente, pero, no se halla en la Tabla 2.2.1.A lo que nos da un indicio de que la



reflexión (010) no existe. Se deduce luego algunas reflexiones a partir de la propiedad de las sumas de $\text{sen}^2\theta$, ECUACIONES (2.7).

$$\text{sen}^2\theta_{110} = \text{sen}^2\theta_{100} + \text{sen}^2\theta_{010} = .0314 + .0235 = .0549 \\ \approx .0554 = \text{sen}^2\theta_{f2}$$

$$\text{sen}^2\theta_{120} = \text{sen}^2\theta_{100} + \text{sen}^2\theta_{020} = .1254 \approx .1261 = \text{sen}^2\theta_{f3}$$

$$\text{sen}^2\theta_{210} = \text{sen}^2\theta_{010} + \text{sen}^2\theta_{200} = .1491 \approx .1479 = \text{sen}^2\theta_{f5}$$

$$\text{sen}^2\theta_{310} = \text{sen}^2\theta_{300} + \text{sen}^2\theta_{010} = .3061 \approx .3050 = \text{sen}^2\theta_{f8}$$

$$\text{sen}^2\theta_{320} = \text{sen}^2\theta_{300} + \text{sen}^2\theta_{020} = .3766 \approx .3763 = \text{sen}^2\theta_{f10}$$

$$\text{sen}^2\theta_{240} = \text{sen}^2\theta_{200} + \text{sen}^2\theta_{040} = .5019 \approx .5024 = \text{sen}^2\theta_{f12}$$

$$\text{sen}^2\theta_{510} = \text{sen}^2\theta_{500} + \text{sen}^2\theta_{010} = .8085 \approx .8044 = \text{sen}^2\theta_{f16}$$

Para la reflexión $\text{sen}^2\theta_{001}$, despues de tanteos, asume :

$$\text{sen}^2\theta_{002} = 0.1379 = \text{sen}^2\theta_{f4}, \text{ del que se deduce :}$$

$$\text{sen}^2\theta_{001} = \text{sen}^2\theta_{002} / 2^2 = .0345 = c \quad (2.11)$$

$$\text{sen}^2\theta_{202} = \text{sen}^2\theta_{200} + \text{sen}^2\theta_{020} = .2640 \approx .2651 = \text{sen}^2\theta_{f7}$$

$$\text{sen}^2\theta_{322} = \text{sen}^2\theta_{320} + \text{sen}^2\theta_{002} = .5142 \approx .5148 = \text{sen}^2\theta_{f13}$$

$$\text{sen}^2\theta_{121} = \text{sen}^2\theta_{120} + \text{sen}^2\theta_{001} = .1599 \approx .1582 = \text{sen}^2\theta_{f6}$$

$$\text{sen}^2\theta_{201} = \text{sen}^2\theta_{200} + \text{sen}^2\theta_{001} = .1601 \approx .1582 = \text{sen}^2\theta_{f6}$$

$$\text{sen}^2\theta_{122} = \text{sen}^2\theta_{120} + \text{sen}^2\theta_{002} = .2633 \approx .2651 = \text{sen}^2\theta_{f7}$$

$$\text{sen}^2\theta_{222} = \text{sen}^2\theta_{220} + \text{sen}^2\theta_{002} = .3580 \approx .3573 = \text{sen}^2\theta_{f9}$$

$$\text{sen}^2\theta_{123} = \text{sen}^2\theta_{120} + \text{sen}^2\theta_{003} = .4357 \approx .4342 = \text{sen}^2\theta_{f11}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{203} = \text{sen}^2 \theta_{200} + \text{sen}^2 \theta_{003} = .4364 \simeq .4342 = \text{sen}^2 \theta_{f11}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{042} = \text{sen}^2 \theta_{040} + \text{sen}^2 \theta_{002} = .5142 \simeq .5148 = \text{sen}^2 \theta_{f13}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{401} = \text{sen}^2 \theta_{400} + \text{sen}^2 \theta_{001} = .5369 \simeq .5347 = \text{sen}^2 \theta_{f14}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{242} = \text{sen}^2 \theta_{240} + \text{sen}^2 \theta_{002} = .6398 \simeq .6227 = \text{sen}^2 \theta_{f15}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{402} = \text{sen}^2 \theta_{400} + \text{sen}^2 \theta_{002} = .6403 \simeq .6227 = \text{sen}^2 \theta_{f15}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{024} = \text{sen}^2 \theta_{020} + \text{sen}^2 \theta_{004} = .6456 \simeq .6227 = \text{sen}^2 \theta_{f15}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{243} = \text{sen}^2 \theta_{240} + \text{sen}^2 \theta_{003} = .8124 \simeq .8044 = \text{sen}^2 \theta_{f16}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{403} = \text{sen}^2 \theta_{400} + \text{sen}^2 \theta_{003} = .8129 \simeq .8044 = \text{sen}^2 \theta_{f16}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{241} = \text{sen}^2 \theta_{240} + \text{sen}^2 \theta_{001} = .5364 \simeq .5347 = \text{sen}^2 \theta_{f14}$$

Como los valores de (2.9), (2.10) y (2.11) satisfacen - el cálculo de $\text{sen}^2 \theta_{hkl}$ para los diferentes hkl posibles - de la tabla 2.2.1.A se confirma que fueron correctamente seleccionados. Los índices se llevan a la tabla 2.3.

2.3.2.- PARA DIFRACTOGRAMA 2.- Utilizando la misma técnica y razonamiento que para el difractograma 1, se encuentra que:

$$\text{sen}^2 \theta_{100} = .0150 + .0170 = \text{sen}^2 \theta_{f1}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{200} = 2^2 \text{sen}^2 \theta_{100} = .0600 \simeq .0685 = \text{sen}^2 \theta_{f5}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{400} = 4^2 \text{sen}^2 \theta_{100} = .2400 \simeq .2350 = \text{sen}^2 \theta_{f13}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{040} = .1700 + .1720 = \text{sen}^2 \theta_{f9}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{110} = \text{sen}^2 \theta_{100} + \text{sen}^2 \theta_{010} = .0258 \simeq .0245 = \text{sen}^2 \theta_{f2}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{120} = \text{sen}^2 \theta_{100} + \text{sen}^2 \theta_{020} = .0582 \simeq .0572 = \text{sen}^2 \theta_{f3}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{210} = \text{sen}^2 \theta_{200} + \text{sen}^2 \theta_{010} = .0708 \simeq .0685 = \text{sen}^2 \theta_{f5}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{320} = \text{sen}^2 \theta_{300} + \text{sen}^2 \theta_{020} = .1782 \simeq .1720 = \text{sen}^2 \theta_{f9}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{240} = \text{sen}^2 \theta_{200} + \text{sen}^2 \theta_{040} = .2300 = \text{sen}^2 \theta_{f12}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{510} = \text{sen}^2 \theta_{500} + \text{sen}^2 \theta_{010} = .3858 \simeq .3706 = \text{sen}^2 \theta_{f17}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{002} = .0627 = \text{sen}^2 \theta_{f4}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{042} = \text{sen}^2 \theta_{040} + \text{sen}^2 \theta_{002} = .2300 = \text{sen}^2 \theta_{f12}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{202} = \text{sen}^2 \theta_{200} + \text{sen}^2 \theta_{002} = .1227 \simeq .1192 = \text{sen}^2 \theta_{f8}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{322} = \text{sen}^2 \theta_{320} + \text{sen}^2 \theta_{002} = .2409 \simeq .2350 = \text{sen}^2 \theta_{f13}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{121} = \text{sen}^2 \theta_{120} + \text{sen}^2 \theta_{001} = .0739 \simeq .0730 = \text{sen}^2 \theta_{f6}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{123} = \text{sen}^2 \theta_{120} + \text{sen}^2 \theta_{003} = .1995 \simeq .1987 = \text{sen}^2 \theta_{f11}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{201} = \text{sen}^2 \theta_{200} + \text{sen}^2 \theta_{001} = .0757 \simeq .0730 = \text{sen}^2 \theta_{f6}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{241} = \text{sen}^2 \theta_{240} + \text{sen}^2 \theta_{001} = .2457 \simeq .2455 = \text{sen}^2 \theta_{f14}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{122} = \text{sen}^2 \theta_{120} + \text{sen}^2 \theta_{002} = .1209 \simeq .1192 = \text{sen}^2 \theta_{f8}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{401} = \text{sen}^2 \theta_{400} + \text{sen}^2 \theta_{001} = .2557 \simeq .2500 = \text{sen}^2 \theta_{f15}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{203} = \text{sen}^2 \theta_{200} + \text{sen}^2 \theta_{003} = .2013 \simeq .1987 = \text{sen}^2 \theta_{f11}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{242} = \text{sen}^2 \theta_{240} + \text{sen}^2 \theta_{002} = .2927 = \text{sen}^2 \theta_{f16}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{402} = \text{sen}^2 \theta_{400} + \text{sen}^2 \theta_{002} = .2977 \simeq .2927 = \text{sen}^2 \theta_{f16}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{024} = \text{sen}^2 \theta_{020} + \text{sen}^2 \theta_{004} = .2940 \simeq .2927 = \text{sen}^2 \theta_{f16}$$

$$\text{sen}^2 \theta_{243} = \text{sen}^2 \theta_{240} + \text{sen}^2 \theta_{003} = .3713 \simeq .3706 = \text{sen}^2 \theta_{f17}$$

$$\sin^2 \theta_{403} = \sin^2 \theta_{400} + \sin^2 \theta_{003} = .3763 \approx .3706 = \sin^2 \theta_{117}$$

Estos índices así determinados se llevan a la Tabla 2.3. Obsérvese la concordancia existente entre estos con los dados con las tablas internacionales ASTM. Se puede asegurar hasta cierto punto entonces que el sistema cristallino de la muestra estudiada es ortorrómbica.

TABLA 2.3 CONCORDANCIA DE INDIZADO ENTRE LCS
DIFRACTOGRAMAS 1, DIFRACTOGRAMA 2 Y
TABLAS INTERNACIONALES A S T M

1	2	3	4	5
INROI	D	D	D	H K L
IDIFRAC.1	IDIFRAC.2	IA	S T M	
11	6.4619	5.9011	6.46	100
21	4.8660	4.9249	4.87	110
31	3.2236	3.2215	3.22	120,200
41	3.0839	3.0761	3.08	002
51	2.9772	2.9433	2.97	210
61	2.8787	2.8507	2.87	121,201
71	2.0732	-----	2.06	310
81	1.9157	-----	1.910	222
91	1.8664	1.8574	1.859	040,320
101	1.7376	1.7278	1.731	123,203
111	1.6154	1.6060	1.608	240,400
121	1.5957	1.5888	1.590	042,322
131	1.5659	1.5545	1.556	241,401
141	1.4510	1.4238	1.425	242,402,024
151	-----	-----	1.349	250,430
161	1.2767	1.2652	1.266	243,510,403
171	2.2237	-----	2.22	122,202

CAPITULO III

ESTRUCTURA CRISTALINA

3.1. INTRODUCCION.— En este capítulo se estudian los puntos principales para la determinación de la estructura cristalina de la Enargita, omitiéndose la parte de la localización de las posiciones atómicas que se estudiará en el capítulo cinco.

3.2. LA CELDA UNIDAD.— Una vez determinado el sistema cristalino, para encontrar la celda unidad basta obtener los parámetros de red a , b y c .

Recordando las ecuaciones (2.3) y (2.5) del capítulo II, sección 2 :

$$A = (\lambda/2a)^2, \quad B = (\lambda/2b)^2, \quad C = (\lambda/2c)^2 \quad (3.1)$$

De las ecuaciones (2.9) a (2.11) del capítulo II, sección 3.1 se tiene que :

$$\begin{aligned} \sin^2 \theta_{100} &= .0314 = A, & \sin^2 \theta_{010} &= .0235 = B \\ \sin^2 \theta_{001} &= .0345 = C \end{aligned} \quad (3.2)$$

sustituyendo las relaciones (3.2) seleccionadas, en (3.1), como se conoce la longitud de onda (capítulo I, sección 1), se puede hallar los parámetros a , b , c los que se muestran en la Tabla 3.2.

3.3. DETERMINACION DE LA RED ESPACIAL.— Cuando la celda unidad no es simple si no centrada en el cuerpo o en las caras, deben faltar ciertas reflexiones; en cambio, para redes espaciales

simples no deben faltar sistemáticamente ninguna reflexión, según ciertas restricciones de las tablas 3.3.1 y 3.3.2 (International Tables for X-Ray 1965 p.47 y p.33; Barret 1957 p.206; Mirkin 1964 p.195 - 196; Stout - Jensen, 1968 p.136). Analizando minuciosamente las reflexiones de los difractogramas (Tabla 2.3) se van descartando, según las restricciones impuestas, las redes centradas tanto en el cuerpo como en las caras. Al no ser ninguna red centrada se concluye, que la red de la margita es ortorrómbica simple (P).

Tabla 3.2 parámetros de red.

1	2	3	4	5	6	7
Parámetro de red	Diffract. 1 Cr	Diffract. 2 Cu	promedio *	Dana	Bragg Bragg	ASTM
a	6.461	6.290	6.376	6.46	6.41	6.41
b	7.468	7.413	7.441	7.43	7.42	7.42
c	6.163	6.147	6.155	6.16	6.15	6.15

* promedio = (diffract. 1 + diffract. 2) / 2

Tabla 3.3.1 Reglas de ausencias sistemáticas para la determinación del grupo espacial de una red de dos dimensiones.

Tipo de reflexión	Restricciones	Tipo de red o de elemento de simetría
h k	Ninguna	Red primitiva P
h k	(h + k) solo par	Red centrada C
h 0	h solo par	Línea de deslizamiento normal al eje Y
0 k	k solo par	Línea de deslizamiento normal al eje X

Tabla 3.3.2 Reglas de ausencias sistematizadas para la determinación del grupo espacial.

Simb.	Redes	Ausencias (para hkl)
I	Redes centradas	$h + k + l = 2n + 1$
P	Caras centradas	h, k, l son todos pares o todos impares
A	Cara centrada en A (100)	$k + l = 2n + 1$
B	Cara centrada en B (010)	$h + l = 2n + 1$
C	Cara centrada en C (001)	$h + k = 2n + 1$
P	Simple (primitiva)	No faltan sistemáticamente ninguna reflexión.

3.4. DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE ÁTOMOS POR CELDA UNIDAD.

Aplicando la fórmula :

$$Z = \text{Densidad } (\rho) \times \text{Volumen} / (1.66020 \times \text{Peso at.})$$

se encuentra que el número de átomos o "moléculas" - por celda unidad es dos (Tabla 3.4).

Tabla 3.4 Número de átomos o "moléculas" por celda unidad

1	2	3	4	5	6	7	8
	a	b	c	volumen	ρ	Peso at.	Z
Difr. 1	6.461	7.468	6.163	297.3526	4.45	393.554	$2.03 \approx 2$
Difr. 2	6.290	7.413	6.147	297.3526	4.45	393.554	$1.95 \approx 2$

3.5. DETERMINACIÓN DEL GRUPO ESPACIAL POR EXTINCIONES.

En la actualidad están determinadas y tabuladas - las extinciones características de cada uno de los 230 grupos espaciales.

Para determinar el grupo espacial o los varios posibles a que el cristal puede pertenecer, el cristalógrafo comienza por asignar índices a las reflexiones-

observadas, las tabula, toma nota de las que faltan y luego selecciona en las tablas los grupos espaciales que presentan extinciones características análogas (Barret - 1957). siguiendo esta modalidad y teniendo ciertos cuidados, de las tablas de extinciones (Mirkin, 1961 p. 196) se ha seleccionado las siguientes extinciones posibles:

			$\frac{hkl}{2n+1}$
1.- (12) $mmmPc$	$D_{2h}^5 = Pcm$; $C_{2v}^2 = Pcm2$	$0kl$	$\boxed{1} =$
	$C_{2v}^2 = Pc2n$	$00l$	$1 =$
2.- (13) $mmmPn$	$C_{2v}^7 = Pnm2$; $D_{2h}^{13} = Pnm$	$0kl$	$\boxed{k+1} =$
		$0k0$	$k =$
		$00l$	$1 =$
3.- (14) $mmPba$	$C_{2v}^8 = Pba2$; $D_{2h}^9 = Pbam$	$0kl$	$\boxed{k} =$
		$h0l$	$\boxed{h} =$
		$h00$	$h =$
		$0k0$	$k =$
4.- (15) $mmPca$	$C_{2v}^5 = Pca2$; $D_{2h}^{11} = Pcam$	$0kl$	$\boxed{1} =$
		$h0l$	$\boxed{h} =$
		$h00$	$h =$
		$00l$	$1 =$
5.- (17) $mmPna$	$C_{2v}^9 = Pna2$; $D_{2v}^{16} = Pnam$	$0kl$	$\boxed{h+1} =$
		$h0l$	$\boxed{h} =$
		$h00$	$h =$
		$0k0$	$k =$
		$00l$	$1 =$

De estas cinco seleccionadas, haciendo un análisis más fino se encuentra que la que más se ajusta es la segunda, es decir, la $mmPn$; $C_{2v}^7 = Pnm2$ en las que se presentan las extinciones $0kl$ con $k+1$ impar (extinción rigurosa), y además las extinciones (no rigurosas completamente) $0k0$ con k impar y $00l$ con l impar.

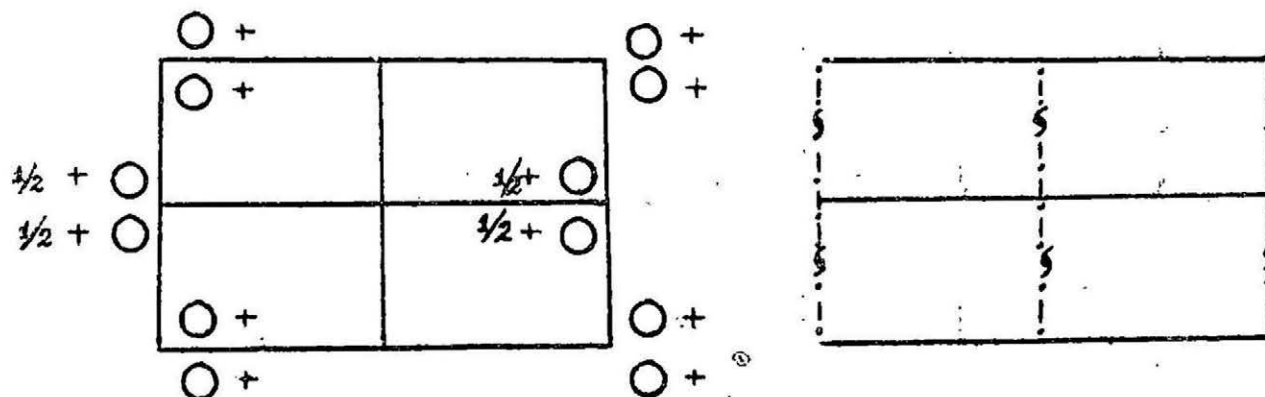


Ubicado el grupo espacial se recurre a las Tablas Internacionales de Cristalografía (p. 117) de donde se extrae los siguientes datos:

Nº 31 $Pmn2_1$
 σ_{2v}^7

Ortorrómbico $mm2$

$Pmn2_1$



Origen sobre mn

Nº de posición
 Notación de Wyckoff
 y simetría puntual

Coordenadas de posición
 nes equivalentes

Reflexiones
 posibles

4 b 1

$x, y, z; 1/2+x, \bar{y}, 1/2+z$
 $\bar{x}, y, z; 1/2-x, \bar{y}, 1/2+z$

General
 hkl sin cond.
 $0kl$ sin cond.
 $h0l$ $1+h=2n$
 $hk0$ sin cond.
 $h00$ ($h=2n$)
 $0k0$ sin cond.
 $00l$ ($l=2n$)

2 a m

$0, y, z; 1/2, \bar{y}, 1/2+z$

Especial

Simetría de proyecciones especiales

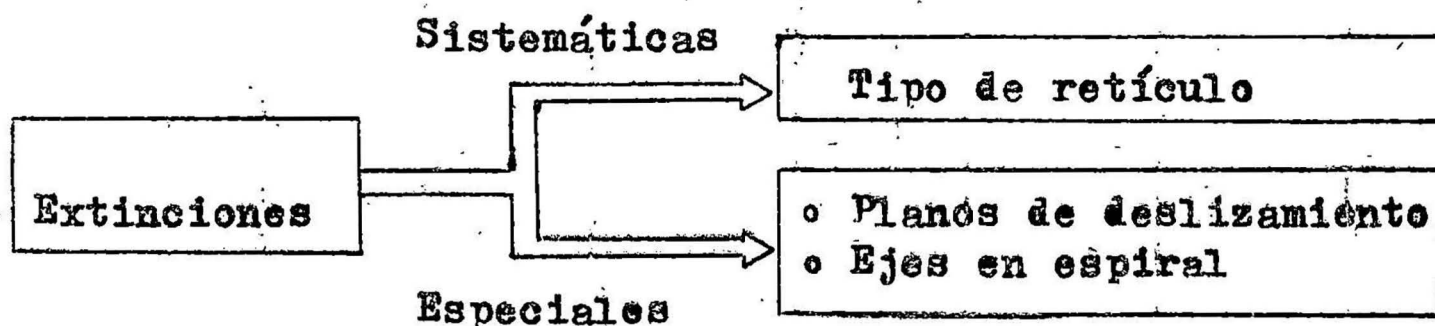
(001) $pmg; a' = a, b' = b$
 (100) $pgl; b' = b, c' = c$
 (010) $clm; c' = c, a' = a$

Plano imagen paralelo a (100) en Oyz.

Plano de deslizamiento (n) paralelo a (010) en xOz.

Eje elicoidal 2_1 paralelo a [001] en $1/4$ O z.

Los cristales de este sistema tienen tres elementos de simetría binario, es decir, planos de simetría o ejes de simetría. Se refieren a tres ejes mutuamente perpendiculares de diferente longitud. En la clase mm2, los ejes "a" y "b" están en planos de simetría vertical y "c", es un eje de simetría binario.



CAPITULO IV

INTENSIDAD DE REFLEXIONES

4.1. INTRODUCCION. - En este capítulo se determinan los factores más importantes que intervienen en la deducción del factor de estructura a partir de la intensidad integrada relativa observada. Se calcula también el factor de estructura y la intensidad relativa a partir de las posiciones atómicas dadas por Wyckoff tomadas como teóricas.

4.2. DETERMINACION DEL FACTOR DE DISPERSION ATOMICA.

Las intensidades de los haces difractados no dependen del tamaño y la forma de la celda unidad, pero si depende de la distribución electrónica dentro de la celda, es esta la razón importante del factor de dispersión atómica. Estas se muestran en los gráficos A4.1, A4.2 y A4.3; y su tabulación para todas las reflexiones observadas en la Tabla 5.5.1, columnas n° 2, 3, 4.

4.3. DETERMINACION DEL FACTOR LORENTZ-POLARIZACION.

Este factor depende solo del ángulo de Bragg

$$L-P = (1 + \cos^2 2\theta) / \sin^2 \theta \cos \theta$$

se tabula en la Tabla 5.5.4, columna n° 8.

4.4. DETERMINACION DEL FACTOR DE MULTIPLICIDAD (H).

Este factor es debido a que cada pico es producido por varios juegos de planos difractantes. Se tabulan en la tabla 5.5.4, columna n° 7.

4.5. FACTOR DE ESTRUCTURA OBSERVADA. - En este caso como no se conocen aún las posiciones de los átomos, no se puede determinar el factor de estructura a partir de estos; por consiguiente se halla a partir de la intensidad integrada relativa observada - de las reflexiones y de los factores que lo afectan - (Tabla 5.5.4, columna N° 12).

CAPITULO V

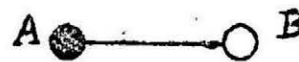
DISTRIBUCION DE DENSIDAD ELECTRONICA

5.1. INTRODUCCION.-- Conociendo el número de átomos de cada clase que existe en la celda unidad; identificando el grupo espacial o los grupos posibles, se encuentra mediante las tablas de grupos espaciales las ordenaciones compatibles de los átomos. Corrientemente se tiene que tener en cuenta varias ordenaciones atómicas, con la probabilidad de que cada una induzca uno o más parámetros variables. La elección de la ordenación correcta y la determinación de los parámetros correspondientes se hacen investigando cual de ellas da mejor ajuste entre las intensidades relativas observadas y las intensidades relativas calculadas teóricamente.

Es conveniente disponer de un método que de, más directamente, la estructura molecular a partir del diagrama experimental sin tener que recurrir a demasiados tanteos que muchas veces son fallidos y resultan tediosos. Esto se intenta superar con otro método buscando una función de densidad electrónica $\rho(x,y,z)$ que represente la distribución de densidad electrónica en el cristal; sin que esto signifique que se deba abandonar otros métodos.

5.2. LOCALIZACION DE LAS POSICIONES ATOMICAS. UN METODO.

Supongamos un cristal formado de moléculas diatómicas.



Atomo A en los puntos de red. Fig. 5.2.1

Atomo B a la distancia de enlace - no conocida.

Las dimensiones de la celda unidad ya han sido determinadas. Se trata de localizar la posición de B con relación a A, de esta forma determinar la estructura de la molécula, esto es, la longitud de enlace. Observar que para casos reales de interes practico, solo difieren de este ejemplo sencillo en el grado de complejidad.

REDUCCION DEL PROBLEMA A UNA FORMA BIDIMENSIONAL.

Se supone el plano X-Y, el plano de la Fig. 5.2.2 y se necesita localizar los átomos. Puede entonces estudiarse el efecto de las posiciones de los átomos sobre las reflexiones en los planos paralelos al eje Z. Si los índices generales son (hkl), estos se reducen a (hko) en la Fig. 5.2.2. Las dimensiones de la celda unidad a lo largo de los ejes X, Y, Z son a, b, c. En general, la diferencia de fase del haz difractado por los átomos B con respecto al difractado por los átomos A, es :

$$2 \pi (h x/a + k y/b)$$

para un plano cualquiera, en el caso de tres dimensiones, esta diferencia de fase debe ser :

$$2 \pi (h x/a + k y/b + l z/c)$$

Observar que x,y,z son las coordenadas que se deben determinar del átomo B. La reflexión neta en el plano (hkl) requiere la adición, en la cuantía que permita la diferencia de fase, de las ondas precedentes de los áto

nos A y B. La función se llama factor de estructura.

$$F(hkl) = \sum_{\alpha} f_{\alpha} e^{2\pi i(h x_{\alpha}/a + k y_{\alpha}/b + l z_{\alpha}/c)} \quad (5.2.1)$$

El poder reflector del átomo se designa por "f" y puede considerarse aproximadamente proporcional al número de electrones del átomo, esto es, a su número atómico.

La intensidad de un haz de R-X es proporcional al cuadrado del valor absoluto de la amplitud de la onda

$$I(hkl) \propto \left| \sum_{\alpha} f_{\alpha} e^{2\pi i(h x_{\alpha}/a + k y_{\alpha}/b + l z_{\alpha}/c)} \right|^2 \quad (5.2.2)$$

La posición del átomo B se deduce eligiendo valores de "x" y de "y", además, haciendo uso de la ecuación de intensidades relativas de las diferentes reflexiones.

Los diagramas de reflexión calculado y experimental se deben comparar. Este es un método que permite calcular el diagrama de difracción de R-X a partir de una supuesta estructura del cristal. Es un método de tanteos.

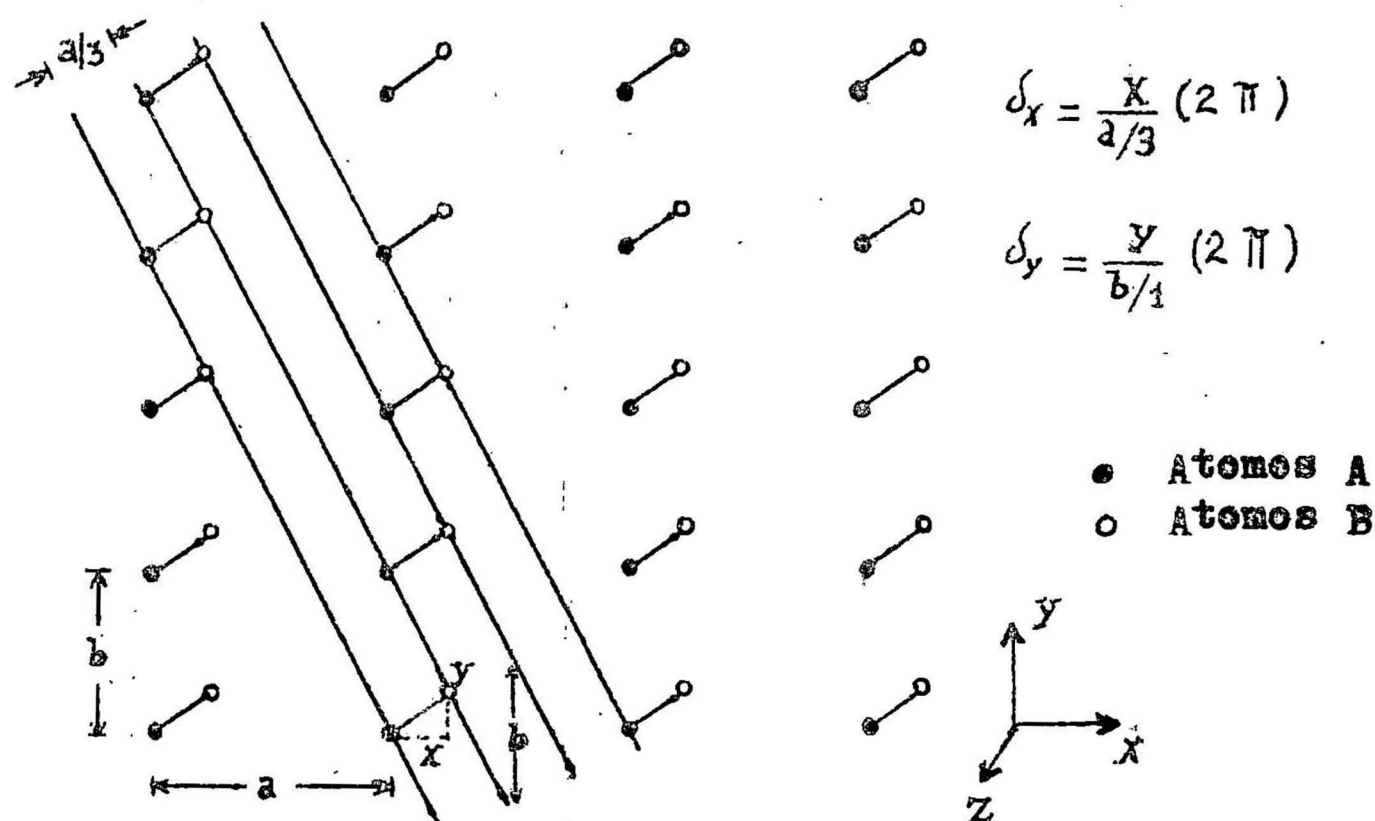


Fig. 5.2.2 Corrimiento de fase cuando los átomos B respecto los átomos A forman planos de tal forma que dan interferencia constructiva en las reflexiones sobre los planos (310).

5.3. SINTESIS DE FOURIER.- Un método a sugerencia de William

L. Bragg es el de tratar el problema en forma inversa a como se hacia corrientemente. Se parte de la hipótesis de considerar al cristal, no como una distribución tridimensional de diferentes densidades atómicas. "Esto aprovechando que los R-X localizan los átomos solamente por ser regiones de alta densidad electrónica" y, por lo tanto, de alto poder reflector comparado con las regiones que los rodean.

La función de densidad electrónica $f(x, y, z)$ por ser periódica se representa por series de Fourier

$$f(x, y, z) = \sum_{q_1, q_2, q_3 = -\infty}^{+\infty} \sum_{q_1} \sum_{q_2} \sum_{q_3} q(q_1, q_2, q_3) e^{2\pi i(q_1 x/a + q_2 y/b + q_3 z/c)} \quad (5.3.1)$$

donde q_1, q_2, q_3 son números enteros y $q(q_1, q_2, q_3)$ son coeficientes de los términos de la serie que nos permite establecer la forma de la distribución de densidad electrónica y localizar las posiciones de los átomos.

Al hacer uso de la función de distribución de densidad electrónica en el interior de la celda unidad, la ecuación 5.2.1 puede reemplazarse por la integral :

$$F(hkl) = (cte) \int_0^a \int_0^b \int_0^c f(x, y, z) e^{2\pi i(h x/a + k y/b + l z/c)} dx dy dz \quad (5.3.2)$$

donde no es necesario conocer el coeficiente constante de proporcionalidad.

La evaluación de los coeficientes $q(q_1, q_2, q_3)$ de la ecuación (5.3.1) se consigue sustituyendo la serie de Fourier para $f(x, y, z)$ en la ecuación (5.3.2). Reconociendo luego todas las integrales y el resultado de todas las sumas e integraciones dan:

$$F(hkl) = (abc) q(-h, -k, -l) \quad (5.3.3)$$

esto es :

$$q(-h, -k, -l) = F(hkl)/(abc)$$

observándose evidentemente que los índices q_1, q_2, q_3 son equivalentes a $-h, -k, -l$ lo que permite sustituir este resultado en la ecuación (5.3.1), obteniéndose finalmente la densidad electrónica.

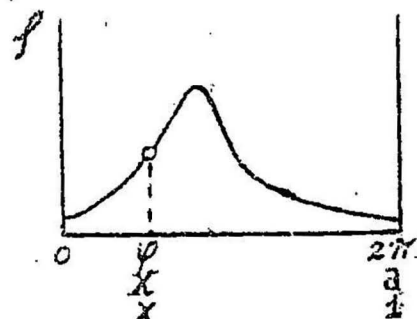


Fig. 5.3.1 Densidad electrónica. Es continua a lo largo de un periodo de 0 a "a"

$$f(x, y, z) = (1/abc) \sum_{h, k, l}^{+\infty} F(hkl) e^{2\pi i(h x/a + k y/b + l z/c)} \quad (5.3.4)$$

Nótese que la ecuación (5.3.4) requiere los valores de $F(hkl)$, mientras que de las intensidades obtenidas se lo $|F(hkl)|^2$, pero como es un número complejo lo podemos escribir en la forma :

$$F(hkl) = A(hkl) - i B(hkl)$$

por lo tanto para conocer la estructura cristalina debemos conocer $A(hkl)$ y $B(hkl)$ individualmente. Esto se conoce como el problema de las fases en cristalografía. El problema de las fases se puede superar en muchos de los casos debido a que se dispone de cantidades de datos que exceden al número de parámetros que hay que determinar, - pero en general no es sencillo.

5.4. ANALISIS DE LA DENSIDAD ELECTRONICA PARA EL GRUPO

ESPACIAL $Pmn2_1$. - Suponiendo x, y, z representando una fracción de los ejes cristalográficos y para un mejor tratamiento de la información, aprovechando la Ley de Friedel - el patrón de difracción tiene un centro de simetría independiente de si el cristal lo tiene - y aprovechando la información de A. L. Patterson (1934), eventualmente se llega a la relación:

$$f(x, y, z) = (1/V) \sum \sum \sum |F(hkl)| \cos(\theta - \alpha(hkl)) \quad (5.4.1)$$

donde $\theta = 2\pi(hx + ky + lz)$

$$|F(hkl)|^2 = A'^2 + B'^2 \quad \alpha(hkl) = \tan^{-1}(B' / A')$$

$$A' = \sum \sum f \cos \theta \quad B' = \sum \sum f \sin \theta$$

$$A = \sum \cos 2\pi(hx + ky + lz)$$

$$B = \sum \sin 2\pi(hx + ky + lz)$$

(5.4.1.a)

Conociendo el grupo espacial de la muestra en estudio $Pmn2_1$ (Cap. III, secc. 5) y sus coordenadas generales de puntos equivalentes:

$$x, y, z; \quad \bar{x}, y, z; \quad 1/2 + x, \bar{y}, 1/2 + z;$$

$$1/2 - x, \bar{y}, 1/2 + z$$

y reemplazando en las ecuaciones (5.4.1.a) se llega a:

$$A = 4 \cos \pi 2hx \cos 2\pi(ky - (h+1)/4) \cos 2\pi(lz + (h+1)/4) \quad (5.4.2)$$

$$B = 4 \cos 2\pi hx \cos 2\pi(ky - (h+1)/4) \sin 2\pi(lz + (h+1)/4) \quad (5.4.3)$$

Es conveniente ahora hacer un análisis de la paridad o imparidad de los índices de Miller $h+1$ y considerar el comportamiento de F y de α con cambios de signo de $h, k, y/o l$, para cada caso. Veamos.

Si $h+1=2n$ entonces las ecuaciones (5.4.2) y (5.4.3) quedan reducidas a :

$$A = 4 \cos 2\pi h x \cos \pi^2 k y \cos \pi^2 l z \quad (5.4.4)$$

$$B = 4 \cos 2\pi h x \cos 2\pi k y \sin \pi^2 l z \quad (5.4.5)$$

como $|F| = [(\sum f_A)^2 + (\sum f_B)^2]^{1/2}$, $|F|$ solo será afectado por un cambio en los valores de A ó B, más bien - que por un cambio de signe de estos. Por tanto :

$$|F(hkl)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})| = |F(\bar{h}kl)| = |F(h\bar{k}\bar{l})| = |F(hk\bar{l})| = \text{etc.}$$

como $\alpha = \text{tg}^{-1}(\sum f_B / \sum f_A)$, α está afectado por un cambio de signe en A ó B aún cuando no halla cambio de valor absoluto de uno u otro. Por tanto :

$$\alpha(hkl) = -\alpha(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = \alpha(\bar{h}kl) = \alpha(h\bar{k}\bar{l}) = -\alpha(hk\bar{l}) = \text{etc.}$$

Si $h+1=2n+1$ entonces de las ecuaciones (5.4.2) y (5.4.3) se llega a :

$$A = -4 \cos 2\pi h x \sin 2\pi k y \sin 2\pi l z \quad (5.4.6)$$

$$B = 4 \cos 2\pi h x \sin 2\pi k y \cos 2\pi l z \quad (5.4.7)$$

$$|F(hkl)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})| = |F(\bar{h}kl)| = |F(h\bar{k}\bar{l})| = |F(hk\bar{l})| = \text{etc.}$$

$$\alpha(hkl) = -\alpha(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = \alpha(\bar{h}kl) = \alpha(h\bar{k}\bar{l}) - \pi = \pi - \alpha(hk\bar{l}) = \text{etc.}$$

Esto facilita la determinación del termino general - de la densidad electrónica que con las simplificaciones respectivas se obtiene :

$$\begin{aligned} f(x, y, z) = & 8 \left\{ \sum_{h,k,l=0}^{\infty} \sum_{h+1 \text{ par}} F(hkl) \cos 2\pi h x \cos 2\pi k y \cos [2\pi l z - (hkl)] \right. \\ & \left. - \sum_{h,k,l=0}^{\infty} \sum_{h+1 \text{ impar}} F(hkl) \cos 2\pi h x \sin 2\pi k y \sin [2\pi l z - (hkl)] \right\} \end{aligned}$$

Analícemos, ahora, los términos con uno o más índices ceros con la ayuda de las ecuaciones (5.4.4) a (5.4.7).

$$h00 : h \text{ par} \quad A = 4 \cos 2\pi hx ; \quad B = 0$$

$$\text{Entonces} \quad \angle(h00) = \begin{cases} 0 ; & A > 0 \\ \pi ; & A < 0 \end{cases}$$

$$y \quad |F(h00)| = |A(h00)|$$

$$h00 : h \text{ impar} \quad A = B = 0$$

$$0k0 : h+1=0 \quad A = 4 \cos 2\pi ky ; \quad B = 0$$

$$00l : l \text{ par} \quad A = 4 \cos 2\pi lz ; \quad B = 4 \sin 2\pi lz$$

$$00l : l \text{ impar} \quad A = B = 0$$

$$0kl : l \text{ par} \quad A = 4 \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz$$

$$B = 4 \cos 2\pi ky \sin 2\pi lz$$

$$\angle(0kl) = -\angle(0\bar{k}l) = \angle(0k\bar{l}) = -\angle(0k\bar{l})$$

$$0kl : l \text{ impar} \quad A = -4 \sin 2\pi ky \sin 2\pi lz$$

$$B = 4 \sin 2\pi ky \cos 2\pi lz$$

$$\angle(0kl) = -\angle(0\bar{k}l) = \angle(0k\bar{l}) - \pi = \pi - \angle(0k\bar{l})$$

$$h0l : h+1=2n \quad A = 4 \cos 2\pi hx \cos 2\pi lz$$

$$B = 4 \cos 2\pi hx \sin 2\pi lz$$

$$\angle(h0l) = -\angle(h0\bar{l}) = \angle(h0\bar{l}) = -\angle(h0\bar{l})$$

$$h0l : h+1=2n+1 \quad A = B = 0$$

$$hko : h \text{ par} \quad A = 4 \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky ; \quad B = 0$$

$$F(hko) \text{ toma el signo de } A; \quad F(hko) = F(h\bar{k}o)$$

$$hko : h \text{ impar} \quad A = 0 ; \quad B = 4 \cos 2\pi hx \sin 2\pi ky$$

$$\angle(hko) = \begin{cases} \pi/2 ; & B > 0 \\ 3/2 ; & B < 0 \end{cases}$$

$$F(hko) = -F(h\bar{k}o) = F(hk\bar{o}) = -F(hk\bar{o})$$

Resumiendo todas estas relaciones se llega a la siguiente ecuación para la densidad electrónica .

$$\begin{aligned}
 f(x, y, z) = (1/V) & \left[F(000) + 2 \sum_{h=2, h \text{ par}} F(h00) \cos 2\pi hx + \sum_{k=1} F(0k0) \cos 2\pi ky \right. \\
 & + 2 \sum_{l=2, l \text{ par}} |F(00l)| \cos(2\pi lz - \alpha(00)) \\
 & + 4 \sum_{k=1} \sum_{l=2; l \text{ par}} |F(0kl)| \cos 2\pi ky \cos(2\pi lz - \alpha(0kl)) \\
 & - 4 \sum_{k=1} \sum_{l=1; l \text{ impar}} |F(0kl)| \sin 2\pi ky \sin(2\pi lz - \alpha(0kl)) \\
 & + 4 \sum_{h,l=1, h+l \text{ par}} |F(h0l)| \cos 2\pi hx \cos(2\pi lz - \alpha(h0l)) \\
 & + 4 \sum_{h=2} \sum_{k=1; h \text{ par}} |F(hk0)| \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \\
 & - 4 \sum_{h,k=1, h \text{ impar}} |F(hk0)| \cos 2\pi hx \sin 2\pi ky \\
 & + 8 \sum_{h,k,l=1, h+l \text{ par}} |F(hkl)| \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos(2\pi lz - \alpha(hkl)) \\
 & \left. - 8 \sum_{h,k,l=1, h+l \text{ impar}} |F(hkl)| \cos 2\pi hx \sin 2\pi ky \sin(2\pi lz - \alpha(hkl)) \right] \quad (5.4.8)
 \end{aligned}$$

Ahora, simplificando las expresiones para puntos especiales con simetría m :

$$0, y, z \quad ; \quad 1/2, \bar{y}, 1/2 + z$$

sustituyendo $x = 0$, encontramos para estos casos especiales

$h+l = 2n$	$A = 2 \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz$
	$B = 2 \cos 2\pi ky \sin 2\pi lz$
$h+l = 2n+1$	$A = -2 \sin 2\pi ky \sin 2\pi lz$
	$B = 2 \sin 2\pi ky \cos 2\pi lz$
$h00 : h \text{ par}$	$A = 2, \quad B = 0$
$h00 : h \text{ impar}$	$A = B = 0$

$$h0l : h + l = 2n \quad A = 2 \cos 2\pi lz, \quad B = 2 \sin 2\pi lz$$

$$h0l : h + l = 2n + 1 \quad A = B = 0$$

$$hk0 : h \text{ par} \quad A = 2 \cos 2\pi ky, \quad B = 0$$

$$hk0 : h \text{ impar} \quad A = 0 \quad B = 2 \sin 2\pi ky$$

Observar la expresión del factor de estructura puede en algunos casos ser simplificada para coordenadas especiales, más no la expresión de la densidad electrónica que es inalterable.

5.5. PROCESO EXPERIMENTAL-COMPUTACIONAL DE MAPEO DE LA DENSIDAD ELECTRÓNICA.-

debido a la ingente labor de cálculo que exige desarrollar una triple serie de Fourier, se trata primero de disminuir el número de términos proyectando la densidad electrónica sobre una de los planos principales. Se deja para un trabajo posterior el estudio de todos los demás planos.

Proyectando la densidad electrónica paralela al eje c, tendremos un mapeo de la densidad electrónica sobre el plano que contiene los ejes a y b, por lo tanto, la ecuación (5.3.4) se reduce a :

$$\rho(x, y, 0) = (1/ab) \sum_{h,k=-\infty}^{\infty} F(hk0) e^{2\pi i(hx/a + ky/b)} \quad (5.5.1)$$

Análogamente la ecuación (5.4.8) se reduce a :

$$\begin{aligned} \rho(x, y, 0) = (1/ab) & \left[F(00) + 2 \sum_{h=2, h \text{ par}} F(h0) \cos 2\pi hx \right. \\ & + \sum_{k=1} F(0k) \cos 2\pi ky + 4 \sum_{h=2} \sum_{k=1; h \text{ par}} F(hk) \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \\ & \left. - 4 \sum_{h,k=1, h \text{ impar}} F(hk) \cos 2\pi hx \sin 2\pi ky \right] \quad (5.5.2) \end{aligned}$$

Como todas las reflexiones pertenecen a la zona $[001]$,

los datos que se requieren son : (ver Tabla 5.5.1)

- a) Las reflexiones de planos tipo (hko); Tabla 5.5.1, - columna 1.
- b) Los factores de estructura tipo $P(hko)$; columna 12.

Para la parte (b) se miden todas las intensidades posibles de la zona $[001]$; columna 11. Estas se corrigen mediante los factores de multiplicidad (H) y Lorentz-polarización (L-P), columnas 7 y 8, con las que se obtiene $|F(hko)|^2 = P(OBS)$, columna 12.

Para calcular (5.5.2) se ha empleado procesos computacionales mecanizados, diseñados por el autor, haciendo uso del sistema del CCE. de la UNMSM.

Se han realizado iteraciones de 50 x 100 obteniéndose matrices de distribución electrónica para la zona $[001]$ (gráfico 5.5.3). Estas matrices así obtenidas se analiza trazando isolineas- curvas de nivel. Se deja la interpretación para un trabajo posterior.

TABLA NRC. 5.5.1 FACTOR DE ESTRUCTURA E INTENSIDADES TECNICAS Y OBSERVADAS

I	1	I	2	I	3	I	4	I	5	I	6	I	7	I	8	I	9	I	10	I	11	I	12		
I	K	L	F-S	F-CU	F-AS	F**2	/F/	P	L-P	INT(S/NORM.)	I(TECR)	I(CES)	F(CES)**2												
I	1	0	0	I	14.35	I	26.70	I	30.52	I	1.7806	I	1.3343	I	2	I	60.7882	I	216.48	I	75.0	I	6	I	0.0400
I	1	1	0	I	13.60	I	25.85	I	29.50	I	0.8592	I	0.9269	I	4	I	33.2584	I	114.21	I	25.6	I	12	I	0.0732
I	1	2	0	I	11.80	I	23.65	I	27.20	I	5.4536	I	2.3353	I	4	I	13.2254	I	288.50	I	100.0	I	100	I	1.5241
I	2	0	0	I	11.80	I	23.65	I	27.20	I	5.0675	I	2.2511	I	2	I	12.2254	I	124.04	I	46.4	I	100	I	2.0682
I	0	0	2	I	11.60	I	23.40	I	26.95	I	8.1881	I	2.8615	I	2	I	11.9074	I	194.99	I	67.5	I	36	I	1.2268
I	2	1	0	I	11.45	I	23.00	I	26.60	I	0.4270	I	0.6535	I	4	I	10.9565	I	18.71	I	6.4	I	31	I	0.5740
I	1	2	1	I	11.30	I	22.85	I	26.40	I	3.2305	I	1.7973	I	8	I	10.1086	I	261.24	I	90.5	I	81	I	0.8128
I	2	0	1	I	11.30	I	22.85	I	26.40	I	2.9486	I	1.7171	I	4	I	10.1086	I	119.22	I	41.2	I	81	I	1.6257
I	1	2	2	I	10.26	I	20.55	I	23.90	I	2.1784	I	1.4759	I	8	I	5.3778	I	92.72	I	22.4	I	10	I	0.1886
I	2	0	2	I	10.26	I	20.55	I	23.90	I	2.4029	I	1.5501	I	4	I	5.3778	I	51.68	I	17.9	I	10	I	0.3772
I	3	1	0	I	10.20	I	20.18	I	23.15	I	7.0637	I	2.6577	I	4	I	4.5307	I	128.01	I	44.2	I	10	I	0.4478
I	2	2	2	I	9.25	I	19.22	I	22.25	I	0.3750	I	0.6124	I	8	I	3.7758	I	11.32	I	2.9	I	5	I	0.1343
I	0	4	0	I	9.40	I	18.95	I	22.08	I	10.0000	I	3.1622	I	2	I	3.5709	I	71.41	I	24.7	I	88	I	10.0000
I	3	2	0	I	9.40	I	18.95	I	22.08	I	9.8164	I	3.1331	I	4	I	3.5709	I	140.21	I	48.5	I	88	I	5.0000
I	1	2	3	I	9.20	I	18.28	I	21.30	I	6.9579	I	2.6377	I	8	I	3.1149	I	172.38	I	60.0	I	38	I	1.2275
I	2	0	3	I	9.20	I	18.28	I	21.30	I	6.3945	I	2.5287	I	4	I	3.1149	I	79.67	I	27.6	I	38	I	2.4751
I	2	4	0	I	8.80	I	17.63	I	20.55	I	2.9027	I	1.7037	I	4	I	2.8219	I	32.76	I	11.2	I	26	I	1.8693
I	4	0	0	I	8.80	I	17.63	I	20.55	I	3.2683	I	1.8078	I	2	I	2.8219	I	18.44	I	6.2	I	26	I	2.7387
I	0	4	2	I	8.73	I	17.50	I	20.48	I	4.8941	I	2.2122	I	4	I	2.7913	I	54.64	I	18.9	I	36	I	2.6167
I	0	4	2	I	8.73	I	17.50	I	20.48	I	4.8554	I	2.2125	I	4	I	2.7913	I	54.65	I	18.9	I	36	I	2.6167
I	2	4	1	I	8.65	I	17.32	I	20.22	I	1.4564	I	1.2068	I	8	I	2.7549	I	32.09	I	11.1	I	38	I	1.2993
I	4	0	1	I	8.65	I	17.32	I	20.22	I	2.2110	I	1.4869	I	4	I	2.7549	I	24.26	I	8.4	I	38	I	2.7986
I	2	4	2	I	8.36	I	16.45	I	19.25	I	1.7510	I	1.3232	I	8	I	2.7718	I	38.82	I	12.4	I	7	I	0.2561
I	4	0	2	I	8.36	I	16.45	I	19.25	I	1.4394	I	1.1997	I	4	I	2.7718	I	15.95	I	5.5	I	7	I	0.5123
I	0	2	4	I	8.36	I	16.45	I	19.25	I	0.2559	I	0.5058	I	4	I	2.7718	I	2.83	I	0.9	I	7	I	0.5123
I	2	4	3	I	7.80	I	15.40	I	18.00	I	4.3484	I	2.0852	I	8	I	3.8519	I	123.99	I	46.4	I	12	I	0.2160
I	4	0	3	I	7.80	I	15.40	I	18.00	I	4.8986	I	2.2132	I	8	I	3.8519	I	150.95	I	52.2	I	12	I	0.2160
I	5	1	0	I	7.80	I	15.40	I	18.00	I	2.7783	I	1.6668	I	8	I	3.8519	I	85.61	I	29.6	I	12	I	0.2160

R = SUMATORIA DEL VALOR ABSOLUTO DE LA DIFERENCIA DE LOS VALORES ABSOLUTOS DE LOS FACTORES DE ESTRUCTURA CALCULADOS ENTRE, LA SUMATORIA DE LOS VALORES ABSOLUTOS DE FACTORES DE ESTRUCTURA OBSERVADOS

$$R(\text{RANDOM}, \text{ACENTROSIMETRICO}) = 0.711$$

D A T O S

F	K	FACTOR ESTRUCTURA OBSERVADO
1	0	0.1814
1	1	0.1939
1	2	1.3749
2	0	1.9444
2	1	0.6756
3	1	0.7428
0	4	3.5499
3	2	2.5102
2	4	1.3311
4	0	1.8825
5	1	0.9867

NUMERO DE DATOS OPERATIVOS= 10

1	1	0.1939
1	2	1.3749
2	0	1.9444
2	1	0.6756
3	1	0.7428
0	4	3.5499
3	2	2.5102
2	4	1.3311
4	0	1.8825
5	1	0.9867

Y MATRIZ PROYECCION HCO

0.0	12	23	31	36	37	34	28	22	16	11	8	6	6	6	4	1	4	10	17	22	25	24	19	11	0
	12	23	31	36	37	34	28	22	16	11	8	6	6	6	4	1	4	10	17	22	25	24	19	11	0

X MATRIZ PROYECCION OKO

0.0	48	42	25	3	20	38	47	44	30	9	15	35	46	46	35	15	9	30	44	47	38	20	3	25	42
	48	42	25	3	20	38	47	44	30	9	15	35	46	46	35	15	9	30	44	47	38	20	3	25	42
	48	42	25	3	20	38	47	44	30	9	15	35	46	46	35	15	9	30	44	47	38	20	3	25	42
	48	42	25	3	20	38	47	44	30	9	15	35	46	46	35	15	9	30	44	47	38	20	3	25	42

GRAFICO NRO. 5.5.1

ANALISIS DE LA DENSIDAD ELECTRONICA SEGUN
LA PROYECCION TCO (DIFRACTOGRAMA 1)

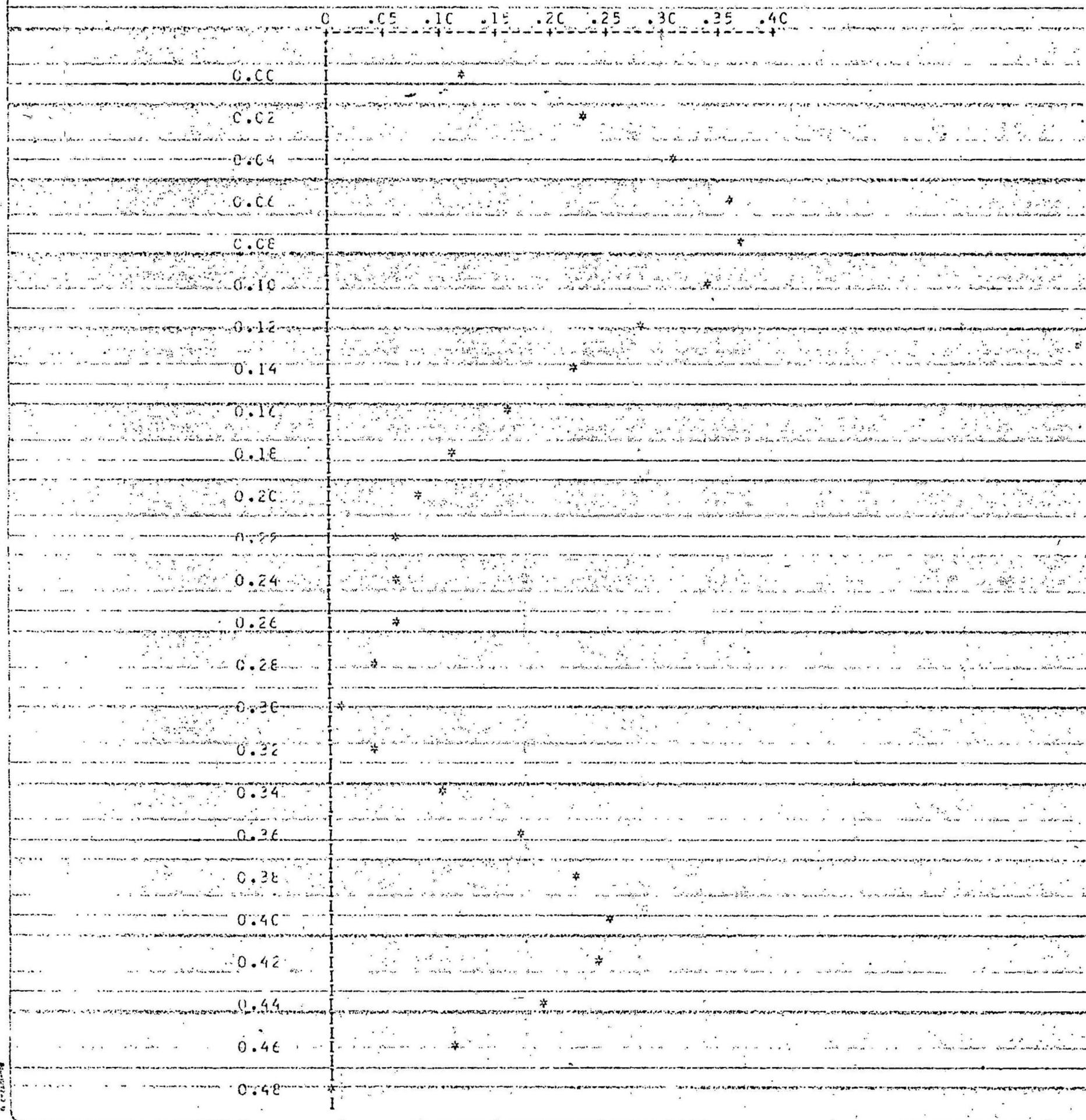
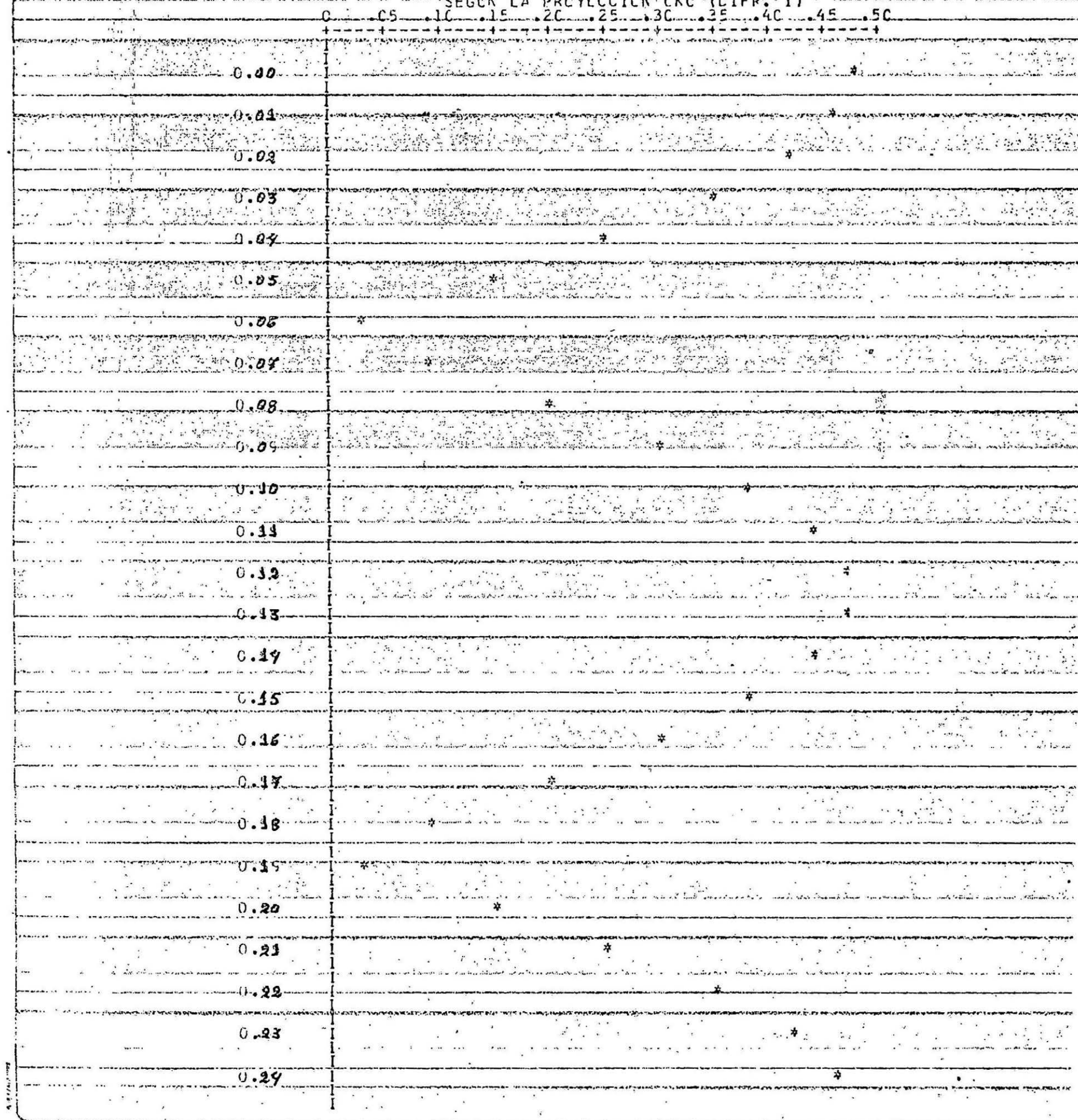
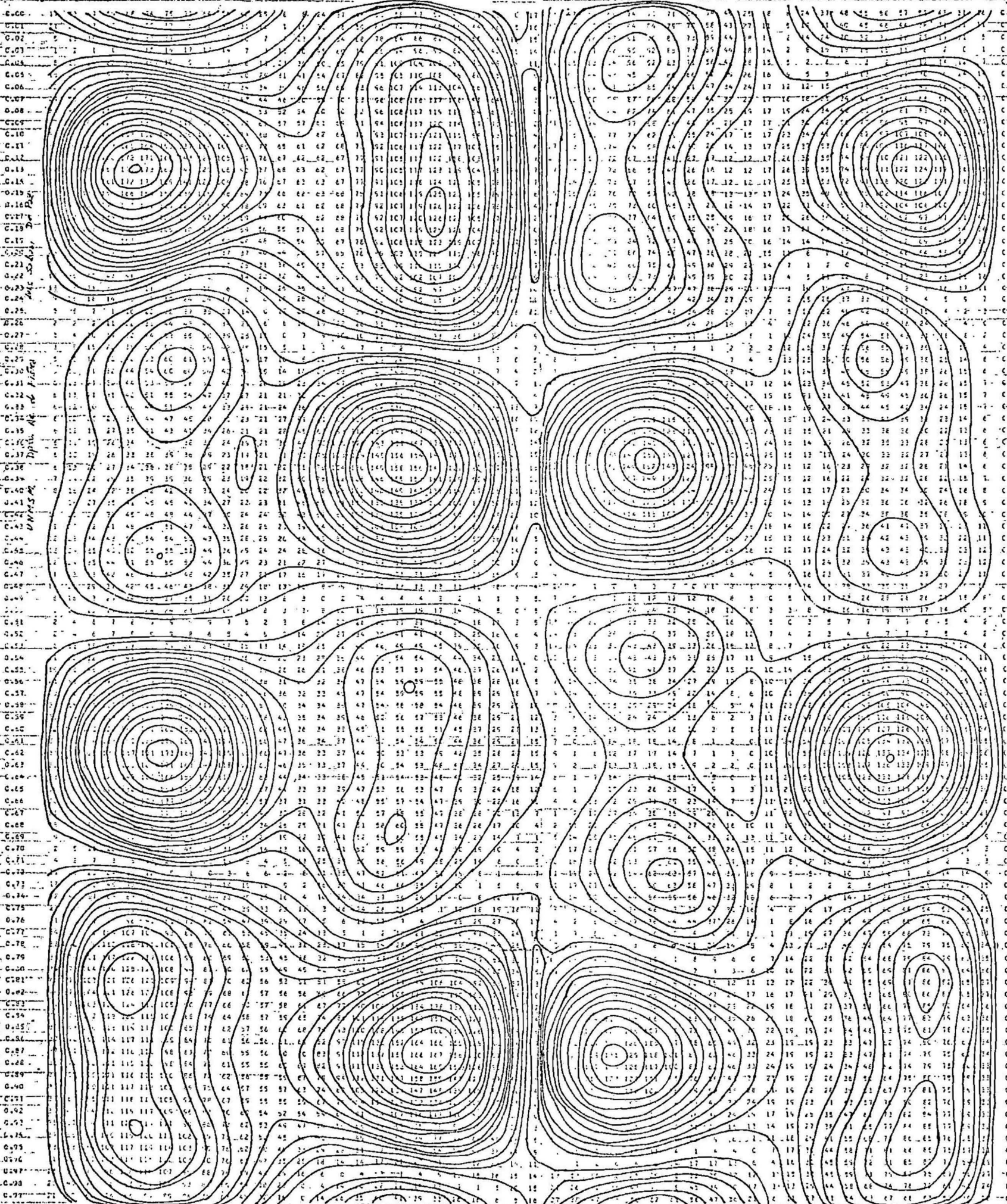
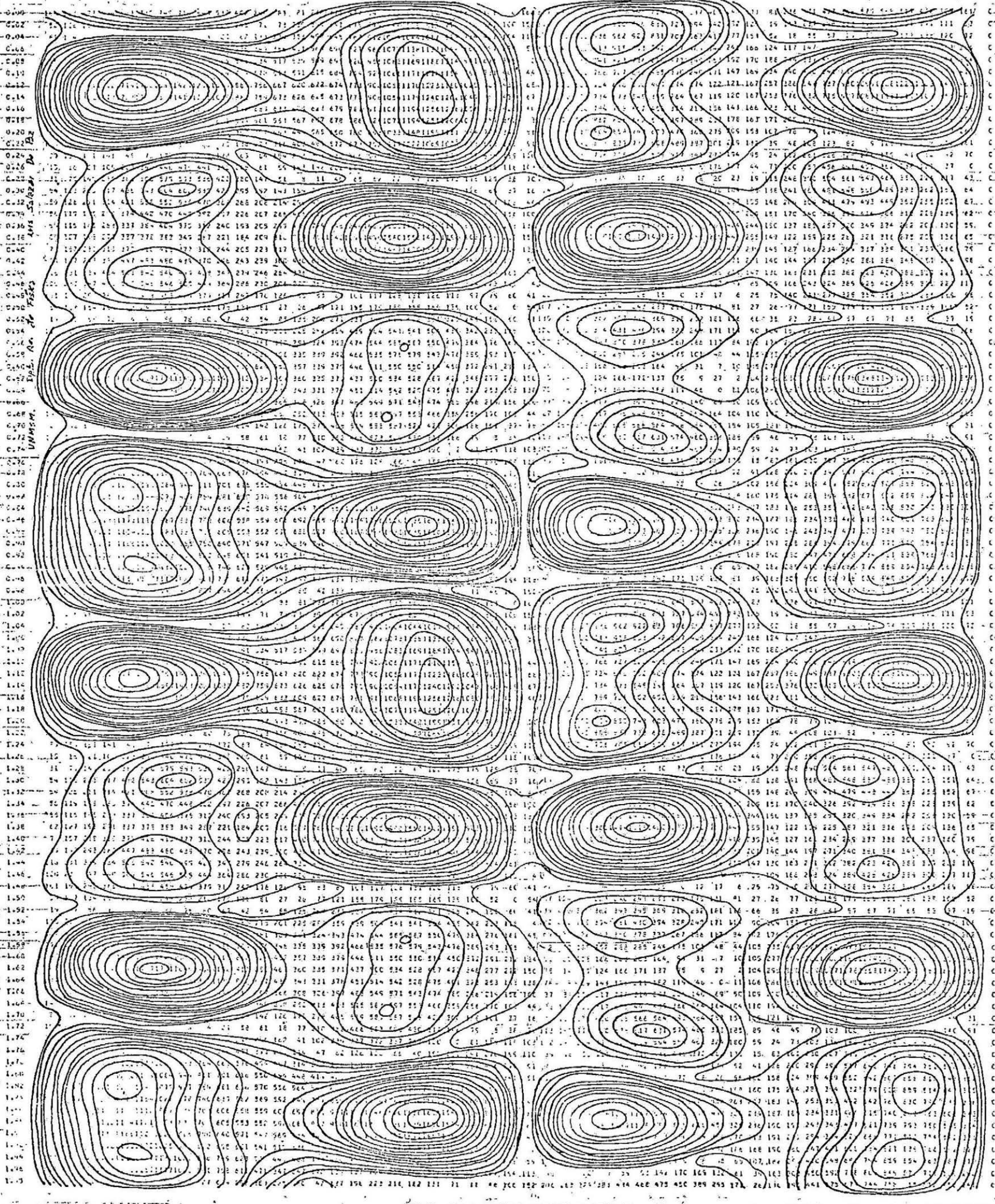


GRAFICO NRQ. 5.5.2 ANALISIS DE LA DENSIDAD ELECTRONICA
SEGUN LA PROYECCION CKC (DIFF. 1)







CAPITULO VI

PROCESOS COMPUTACIONALES

6.1. INTRODUCCION.-- En el presente capítulo se muestra en forma esquemática y resumida los procesos computacionales para la obtención de la estructura cristalina de la ~~knargita~~ ^{knargita}, en estudio. Se hace uso, para ello, de la documentación HIPO (Hierarchy plus Input-Process-Output). Es una técnica de estructura jerarquizada. Utiliza diagramas tales como la tabla visual de contenido que muestra en sus diferentes niveles los procesos utilizados e interrelacionados. Los Diagramas de Visión General y los Diagramas de Detalle complementan la descripción en forma genérica y específica de los procesos efectuados.

Los programas fuente en lenguaje FORTRAN usados, se incluyen en el Apéndice A3.

6.2. DOCUMENTACION HIPO.-- Consiste en un conjunto de diagramas que describen funciones gráficamente, desde un nivel general hasta un nivel de detalle.

6.2.1.- TABLA VISUAL DE CONTENIDO.-- Este diagrama contiene los nombres y números de identificación de todos los diagramas HIPO de Visión General y de Detalle en el paquete y muestra la estructura del paquete de diagramas y las interrelaciones entre las funciones de un modo jerárquico. Con-

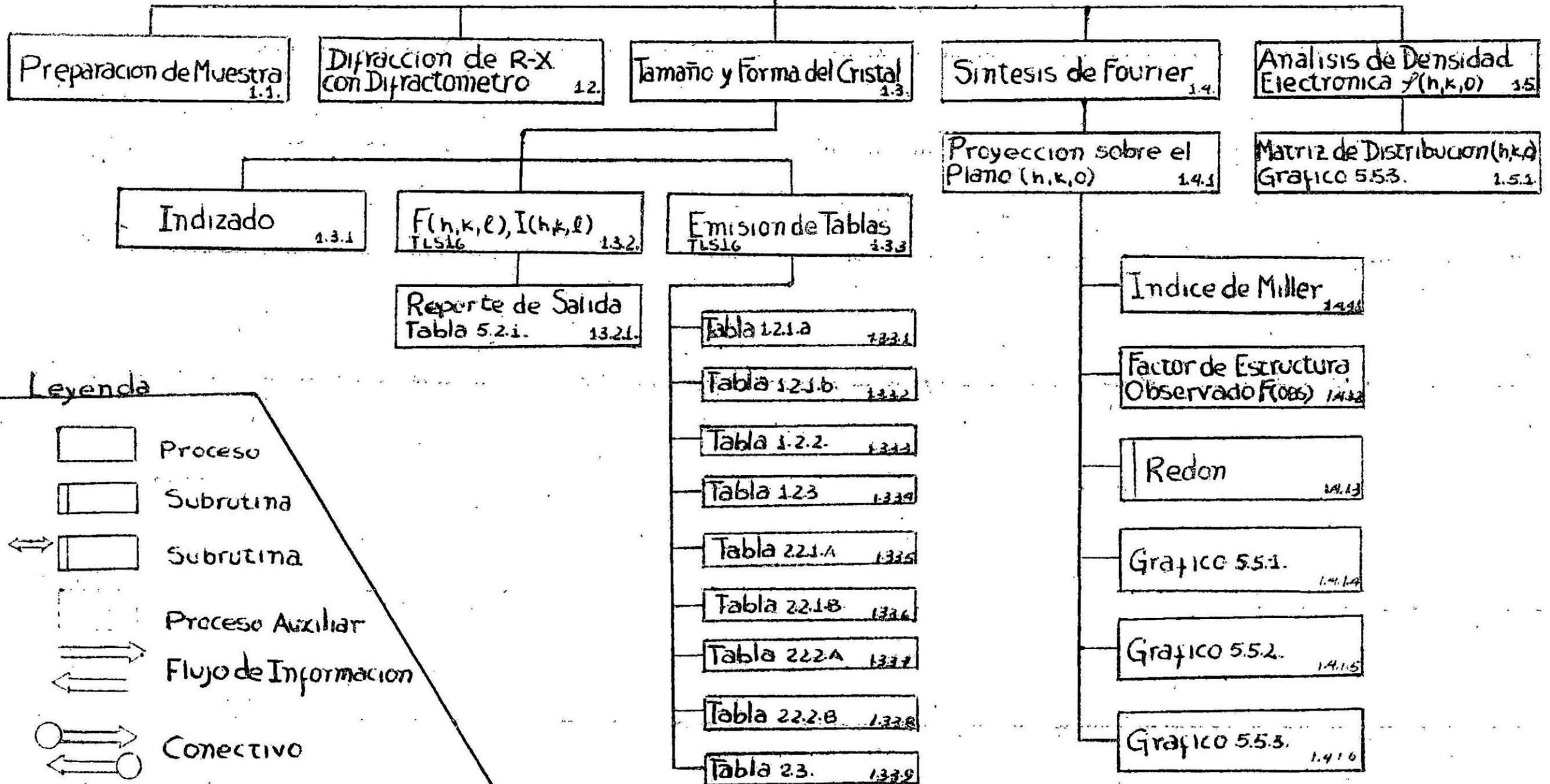
tiene tambien una leyenda indicando como han sido usados los símbolos en el paquete.

6.2.2.- DIAGRAMAS DE VISION GENERAL.- Los diagramas de máximo nivel del HIPO, llamadas de visión general, describen las principales funciones y referencian los diagramas de detalle necesarios para explicar las funciones con suficiente minuciosidad. Los diagramas de visión general proveen en forma general las entradas, procesos y salidas. La sección de proceso contiene una serie de pasos numerados que describen las funciones que se está procesando. La sección de entrada contiene los items de datos usados por los pasos de proceso. Las flechas conectan los items de datos de salida. La sección de salida contiene los items de datos que son creados o modificados por los pasos de proceso. Una area de descripción extendida puede amplificar los pasos de proceso y los items de entrada y salida.

6.2.3.- DIAGRAMA DE DETALLE.- Los diagramas HIPO de menor nivel contienen los elementos fundamentales del paquete. describen las funciones específicas, muestran los items específicos de entrada y salida, referencian a otros diagramas de detalle. Estos diagramas contienen una sección de descripción extendida que amplia los pasos del proceso.

TABLA VISUAL DE CONTENIDO

Estudio Estructura Cristalina. Proceso Experimental. 1.0



6.2.2. DIAGRAMA DE VISION GENERAL : Estudio de la estructura cristalina de la Enargita.

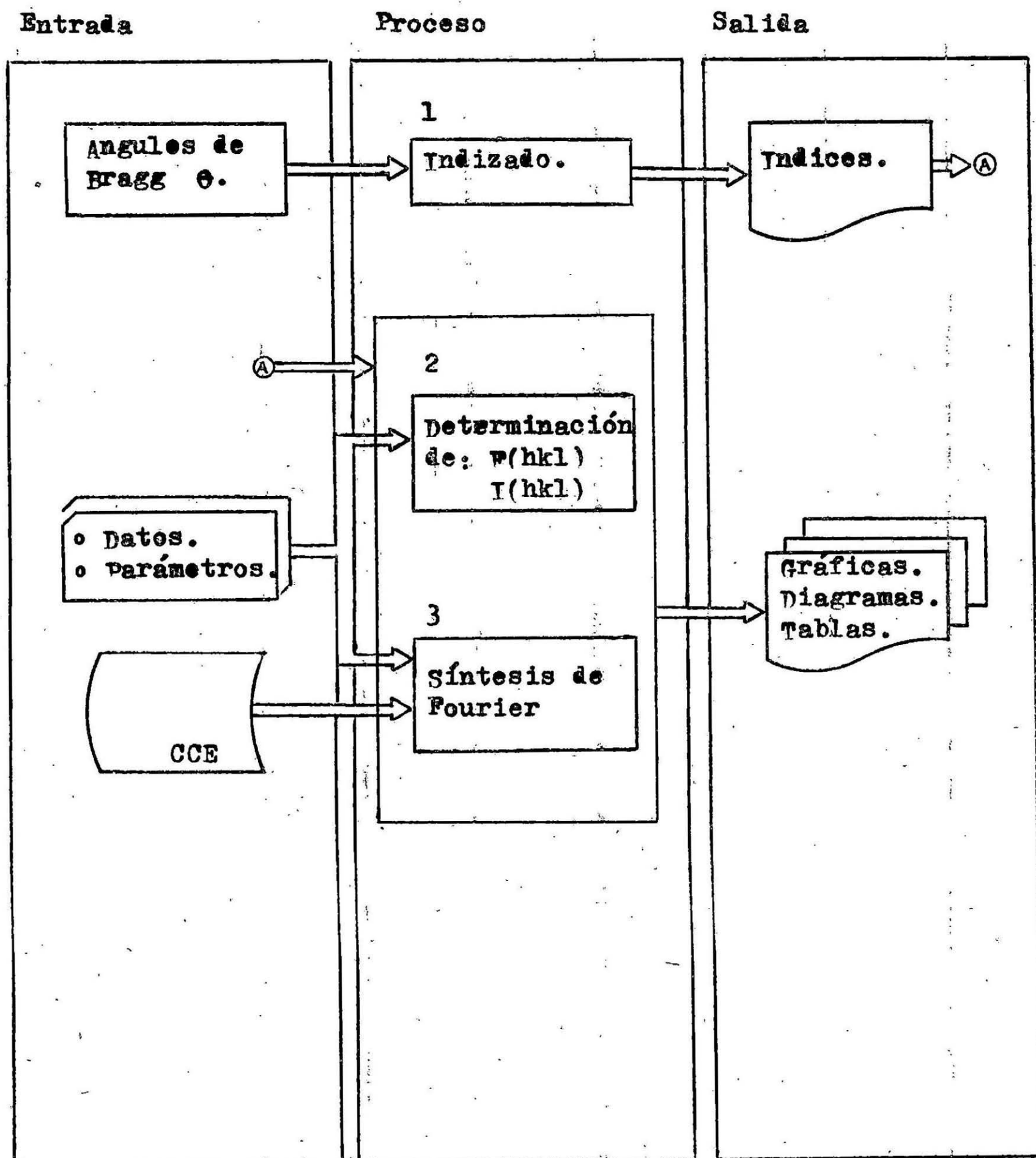
AUTOR : Luis Salazar De Paz

SIST./PROG. : Tesis

DIAGRAMA ID. : 1.0

FECHA

: Marzo. 1979

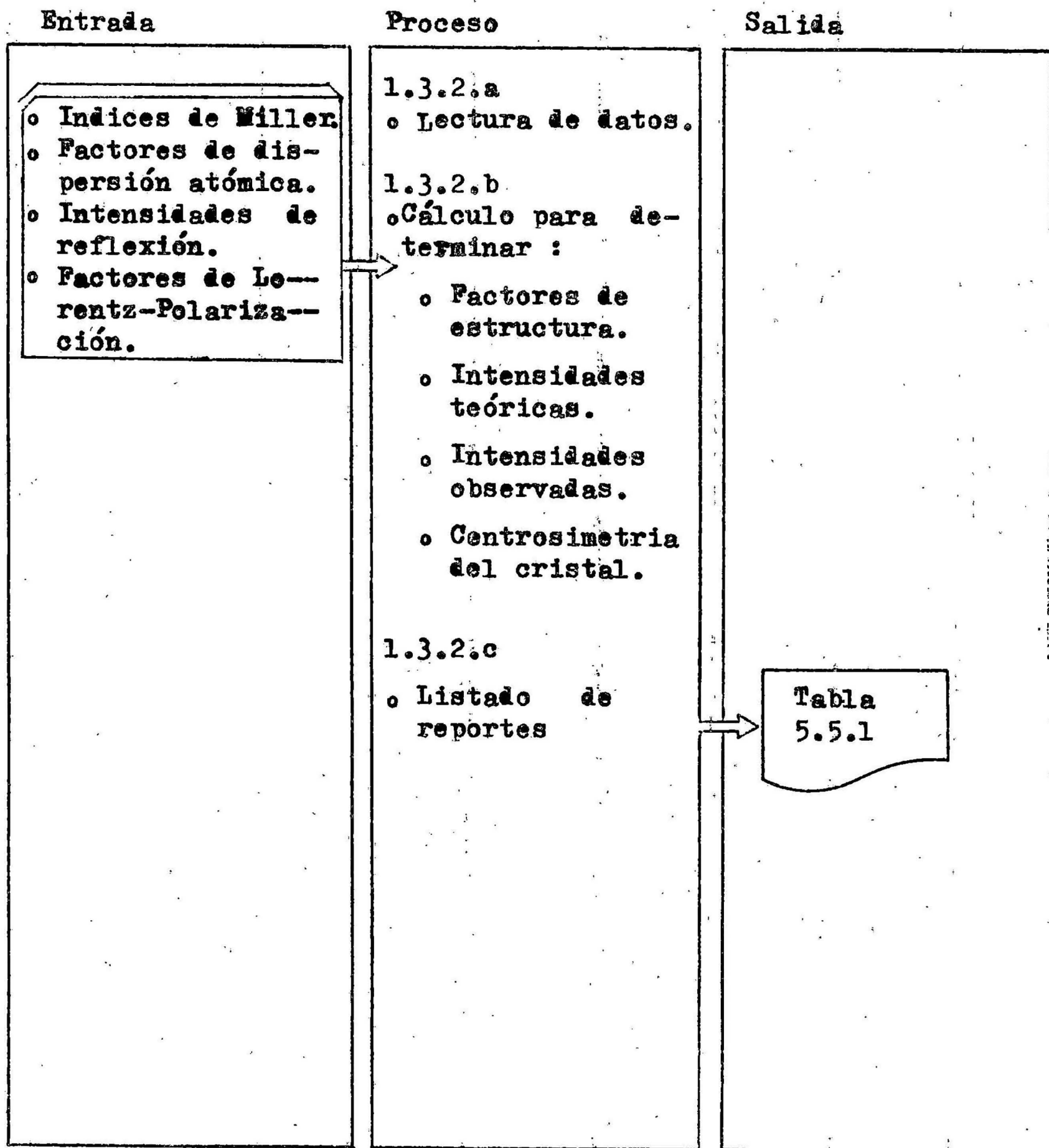


U. N. M. S. M.

D. A. de Física.

TESIS : Estudio de la Estructura Cristalina de la Enargita.

PROCESO : Determinación de parámetros, tamaño y forma del cristal - Factores de estructura e intensidades teóricas y observadas.

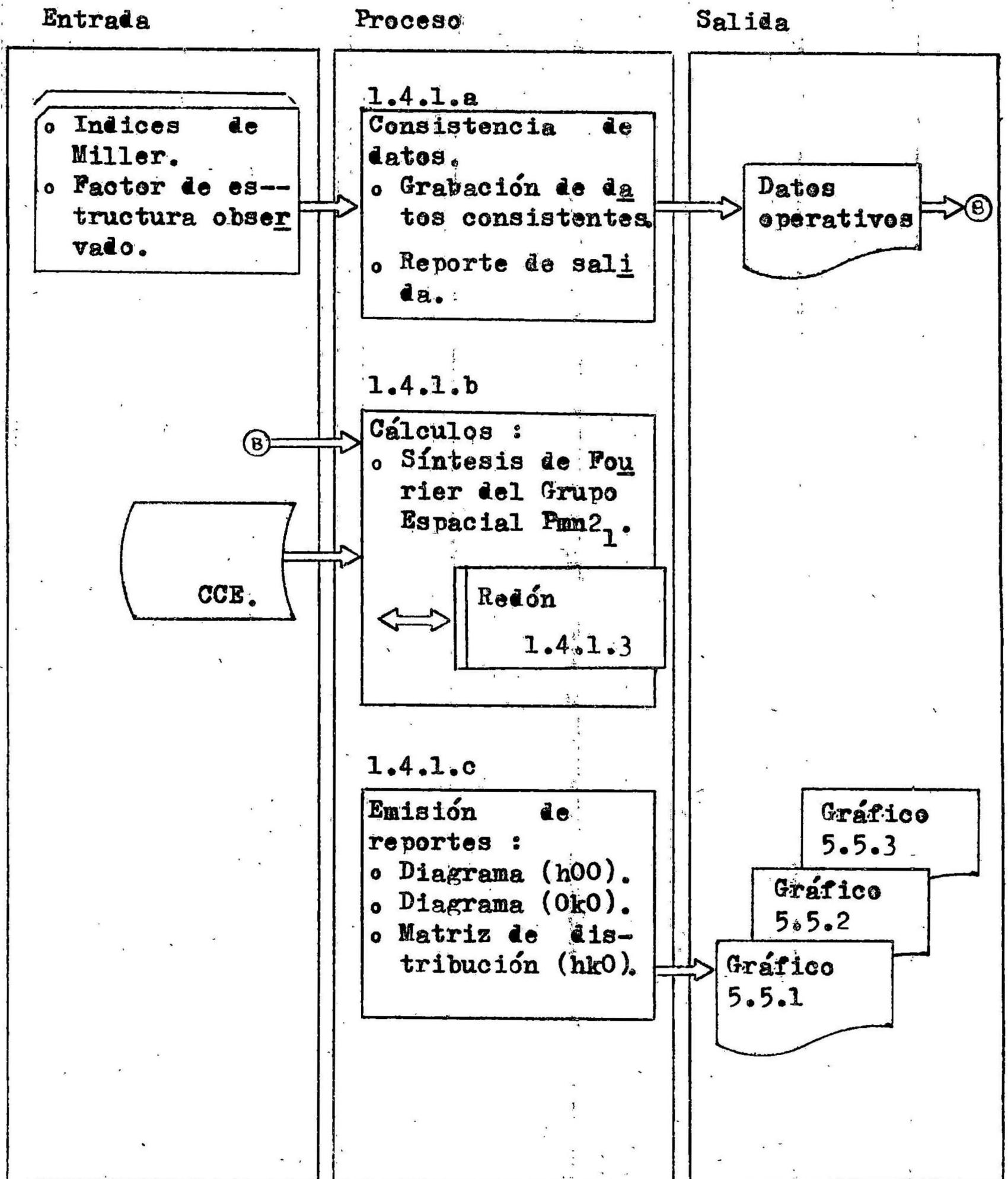


U. N. M. S. M.

D. A. de Física

TESIS : Estudio de la Estructura Cristalina de la Enargita.

PROCESO : Síntesis de Fourier - Proyección sobre el plano
(hk0).



CONCLUSIONES

En el presente estudio la muestra escogida fué la Enargita - estudiada previamente por análisis químico. Se empezó el trabajo suponiendo que esta era una muestra incognita; por lo tanto se hace un análisis comprobatorio por el método de Rayos X. El método de Hesse-Lipson usado para el indizado de sistemas ortorrómbico por haber dado resultados muy apreciables, puede decirse, bastante confiable.

Se observa que la primacía entre los dos picos mayores se permutan en ambos difractogramas (1 y 2), esto se supone debido a la manera como se ha preparado el portamuestra; esto suele ocurrir muchas veces (ver Klug-Alexander, 1954). También puede estar influenciado por el efecto de temperatura, absorción y por condiciones de operación del equipo; ya que los patrones de difracción han sido tomados en horas del día diferentes y en estaciones climáticas también diferentes.

Como conclusiones se dan los siguientes :

- 1.- Concuerdancia entre los parámetros encontrados en el presente trabajo con los dados por las Tablas Internacionales ASTM.
- 2.- La selección del grupo espacial de la muestra se ha realizado por el método de extinciones - capítulo III, sección 5. Para muestras más complicadas esta selección necesitará de la complementación de otros procesos.
- 3.- Se encuentra en el análisis del Gráfico 5.5.3 una cierta regularidad en la distribución electrónica.

Se supone en este trabajo, debido a la correlación existente entre el número atómico con el tamaño de la distribución electrónica relativa en el gráfico, que en los puntos marcados deben estar localizados los átomos de azufre, cobre y arsénico.

- 4.- Es necesario hacer el análisis de diferentes planos a fin de llegar a una matriz volumétrica, para de allí empezar a sacar las interpretaciones y afinamientos correspondientes.

Se deja para un posterior análisis, la interpretación y la determinación de las posiciones relativas. Para ello se tendrá que trabajar con los mismos procesos computacionales aquí realizados. Analizar en diversos planos y zonas a fin de llegar a una matriz volumétrica que nos de información más amplia y segura. Una vez culminado con este proceso se contará con un método para la determinación de estructuras cristalinas.

APENDICE

A1. DIFRACTOGRAMAS.

A1.1.- Difractograma 1 :

- Corrido de 10° a 130° .

- Radiación de cromo

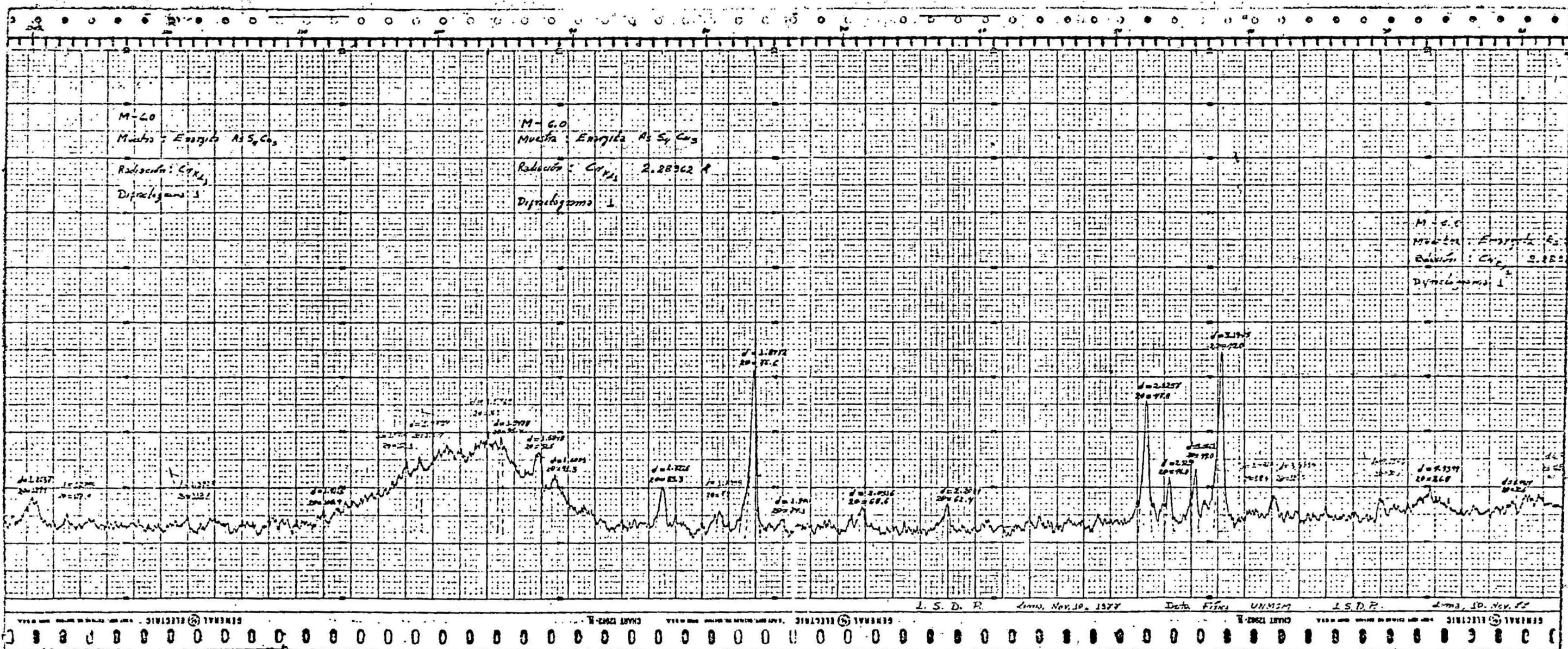
$\text{Cr-}k_{\alpha 1}$, $\lambda = 2.28962 \text{ \AA}$.

A1.2.- Difractograma 2 :

- Corrido de 10° a 120° .

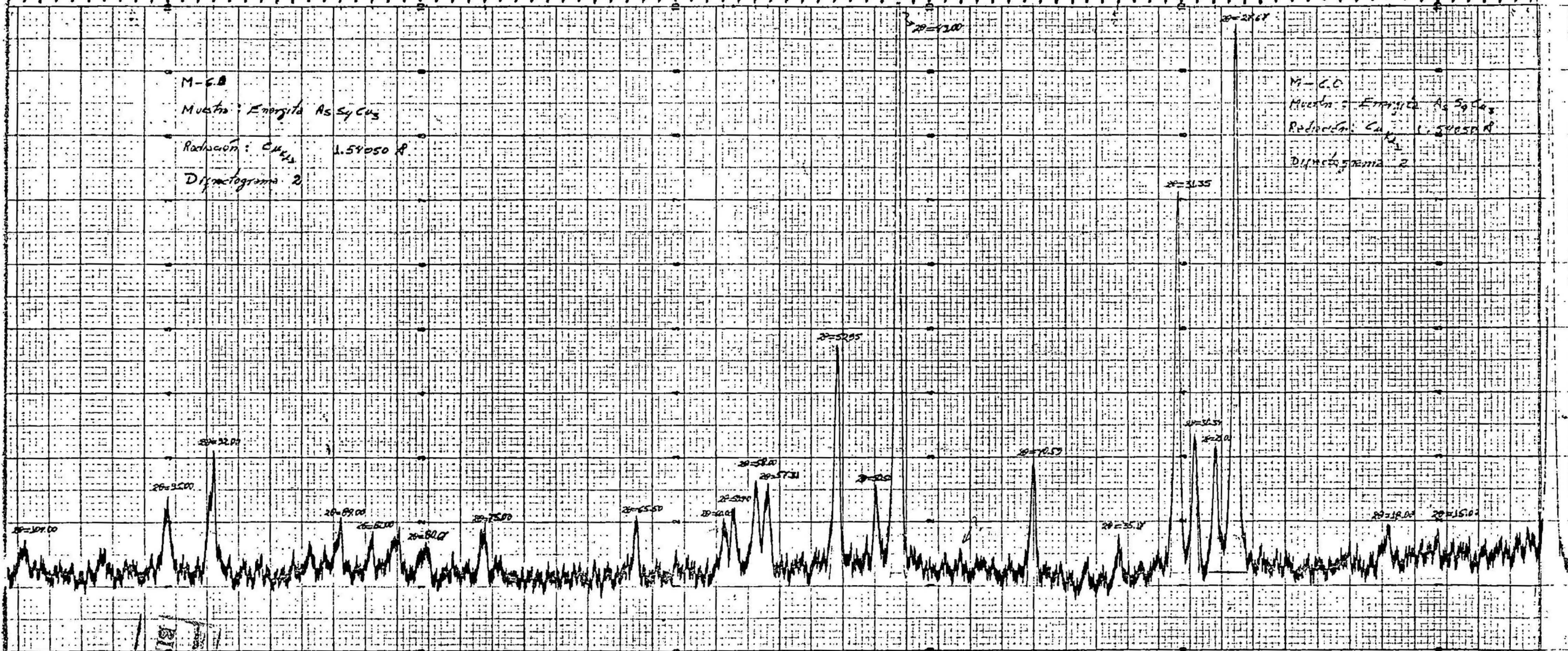
- Radiación de cobre

$\text{Cu-}k_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.54050 \text{ \AA}$.



Dinactogramma 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----



Lima, Feb. 21. 1959

Dpto. Fianza UNMSM

L. S. D. P.

21 Feb. 59

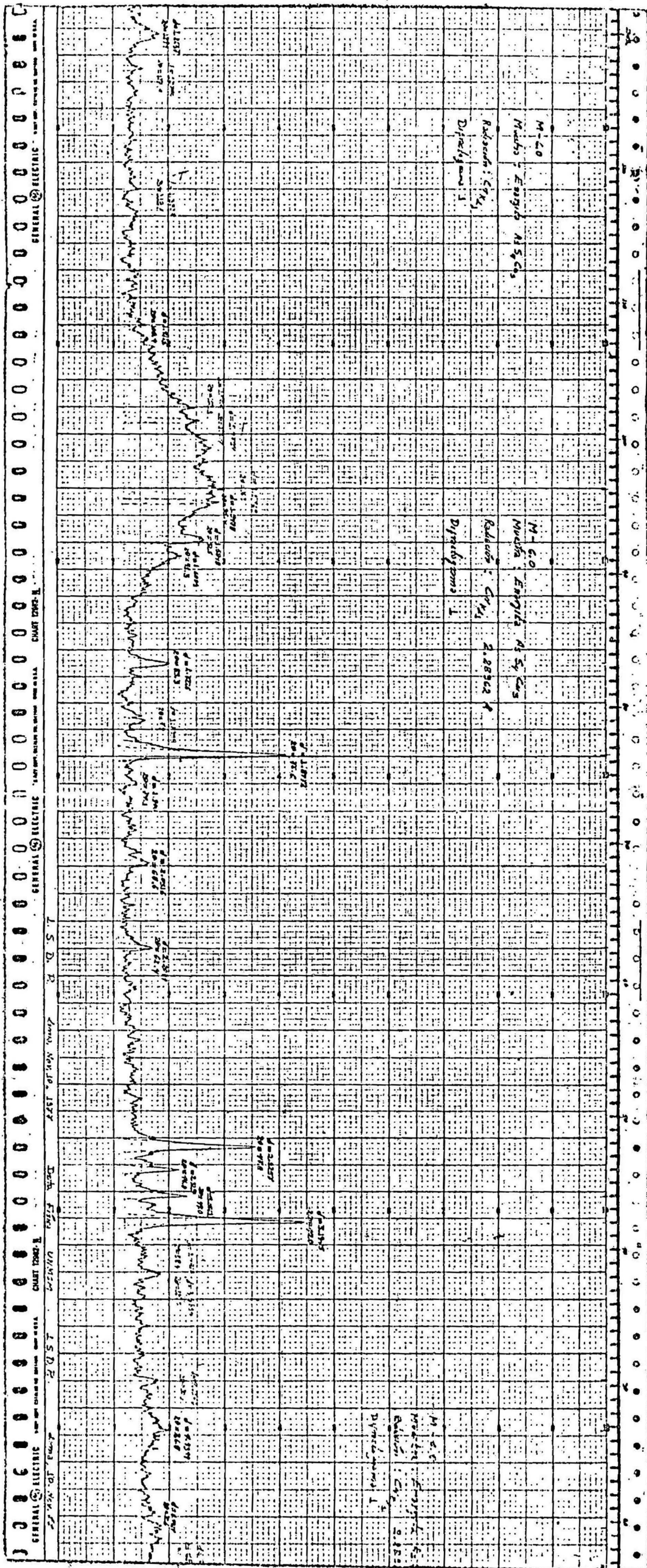
CHART 12982/M

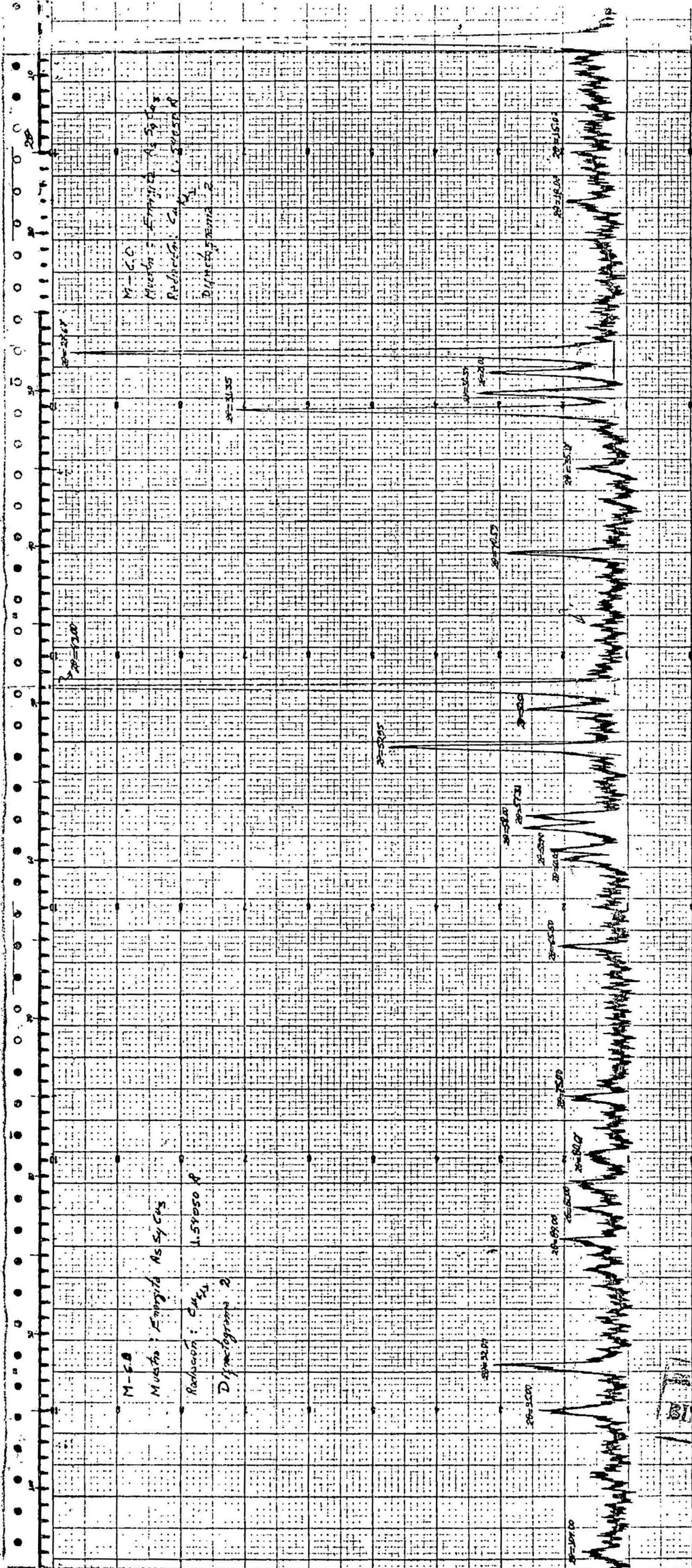
GENERAL ELECTRIC

CHART 12802-M

GENERAL ELECTRIC

BLITZKAMP





GENERAL ELECTRIC
CHART 12882-M
Lump, Feb. 21, 1979
UNWMM

GENERAL ELECTRIC
CHART 12882-M
Lump, Feb. 21, 1979
UNWMM

BIBLIOTECA
MAYOR EN MAN I

A2. GRAFICOS DE FACTORES DE DISPERSION ATOMICA.

A2.1.- Factor de dispersión atómica del
Arsénico (As).

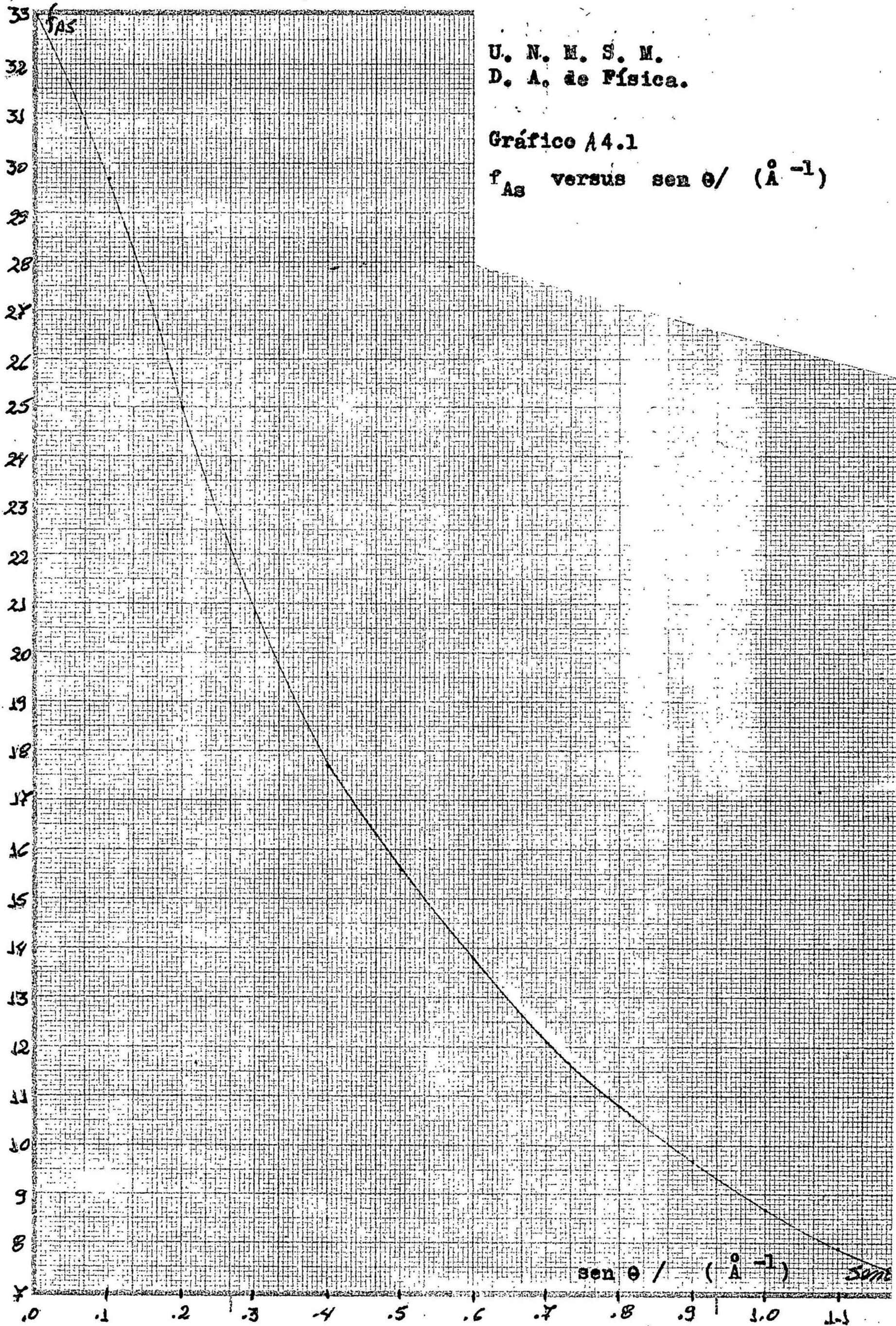
A2.2.- Factor de dispersión atómica del
Cobre (Cu).

A2.3.- Factor de dispersión atómica del
Azufre (S).

U. N. M. S. M.
D. A. de Física.

Gráfico A4.1

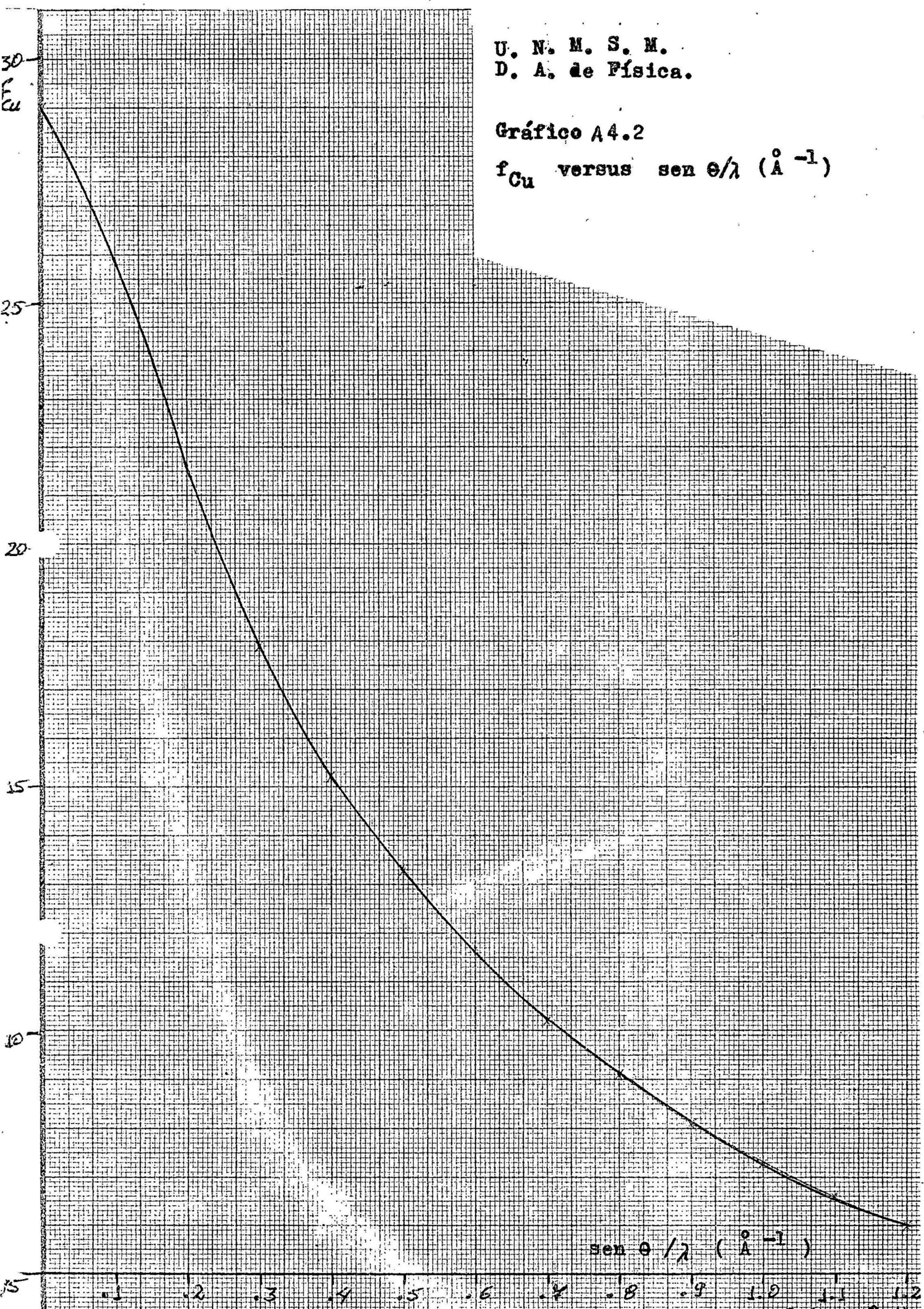
f_{As} versus $\sin \theta / (\text{\AA}^{-1})$



U. N. M. S. M.
D. A. de Física.

Gráfico A4.2

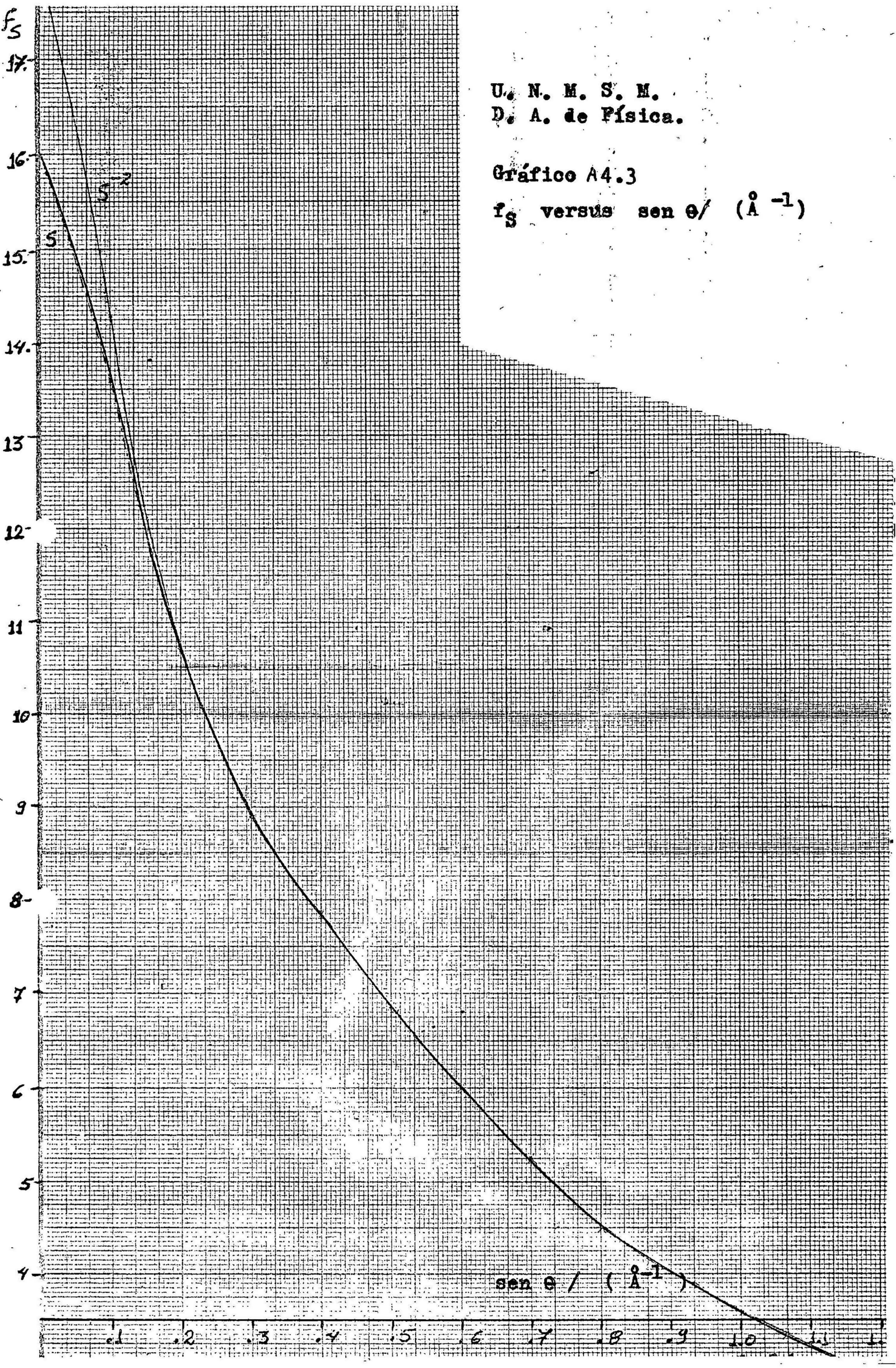
f_{Cu} versus $\sin \theta / \lambda$ (\AA^{-1})



U. N. M. S. M.
D. A. de Física.

Gráfico A4.3

f_S versus $\text{sen } \theta / (\text{\AA}^{-1})$



A3. PROGRAMAS FORTRAN - CODIGO TLS16.

A3.1.- Programa que realiza un estudio semi-analítico de la Densidad Electrónica para un Sistema Cristalino Ortorrombico, de Grupo Espacial $Pmn2_1$.

A3.2.- Programa que calcula los factores de estructura y las intensidades teóricas y observadas. Además la centrosimetría del cristal.

A3.3.- Programa de emisión de Tablas.



PAGE 1 TLS16

// JGE 7CCE

TLS16

SALAZAR

LCC DRIVE	CART SPEC	CART AVAIL	PFY DRIVE
CCCC	7CCE	7CCE	CCC2
		G3CC	CCCC
		4EAC	CCC1

V2 M11 ACTUAL 16K CONFIG 16K

// FOR
*LIST SOURCE PROGRAM
*END WORD INTEGERS
*ICCS(CARD, 1403 PRINTER)
**LUIS SALAZAR DE PAZ

```

REAL LINE(100)
INTEGER FER, FK(25,2), RC1(50), RC2(100), RC3(100,50)
DIMENSION XN(50), NX(50), F(15), YN(100)
DATA IW, FER, L1, PI/2, C, 1, 2, 14159/
DATA VC1, VC2, VC3/6.4610, 7.4680, 48.2507/
DATA NCIF/1/, LIM1, LIM2/50, 100/

C*** OCCUPENTACION DEL PROGRAMA.
C*** AUTER = LUIS SALAZAR DE PAZ
C*** ESTE PROGRAMA REALIZA UN ESTUDIO SEMIANALITICO DE LA DENSIDAD
C ELECTRONICA PARA UN SISTEMA CRISTALINO ORICREMBICO DE GRUPO
C ESPACIAL PNA21.
C*** RE1, RC2, RC3 = PROYECCIONES SOBRE FCC, 1/5 Y FK (MULTIPLICADAS POR
C 10, 10 Y 100 RESPECTIVAMENTE.
C*** F = FACTOR DE ESTRUCTURA.
C*** FK(1,1), FK(1,2) = INDICES DE MILLER F, K.
C*** VC1, VC2, VC3 = LONGITUDES Y SUPERFICIE DE PROYECCION (*).
C*** NCIF = NUMERO DE CIFRACIOGRAMA (*).
C*** LIM1, LIM2 = DIMENSIONES DE LAS MATRICES (*).
C*** LINE = LINEA DE IMPRESION.
C*** XN(N) = AX(N) = INCREMENTOS DE X.
C*** YM = INCREMENTOS DE Y.
C*** INCIC = C (LA FUNCION BUSCA PARICAD).
C*** INDIC = I (LA FUNCION RECCNDEA).
C*** SI EXISTIESE DATOS INCONSISTENTES, EL PROGRAMA, MANDA MENSAJE DE
C ERROR INDICANDO CUALES SON ESTOS Y CANCELA LA EJECUCION.
C*** EN CASO DE MODIFICARSE LIM1, LIM2, MODIFICAR TAMBIEN LOS FORMATS DE
C IMPRESION NUMEROS 54, 57, 51, 53, 103 Y 112, ASI COMO LOS VALORES DE
C 11 EN LAS SENTENCIAS 52+CC1 Y 56+CC1.
C*** (*) SE CAMBIA EN EL CATA.

1 READ(2,1) EST, EJE, PLAN
  FORMAT(A1, 2X, 2A1)
  WRITE(5,2)
2  FORMAT(1F1, 21X, 'C A T C S', /, 22X, '-----', /, 2X, 'H', 11X, 'K', 7X,
  * 'FACTOR ESTRUCTURA', /, 22X, 'RESERVADO', /)
  CC 5 N=1, LIM1
  XN(N)=(N-1)*2./100.+CCCCCCCC1
  AX(N)=XN(N)*100.
C*** INCREMENTO VARIABLE Y
  CC 50 NT=1, LIM2
  YN(N1)=(N1-1)/100.
  Y1=YN(N1)
  S1=C.
  S2=C.
  S3=C.
  S4=C.
C*** INCREMENTO VARIABLE X
  CC 50 N1=1, LIM1
  INCIC=C
  XM=XN(N1)
7  IF(IW-1)11, 8, 11
8  L1=L1+1
  I1=L1
  IF(L1-L2)16, 16, 40
11 READ(2,12) (FK(L1,J), J=1,2), F(L1)
12  FORMAT(211, F5.4)
  I1=L1
  L2=L1
  L1=L1+1
  IF(F(I1))13, 22, 13
C*** IMPRESION DE DATOS
13  WRITE(5,14) (FK(I1,J), J=1,2), F(I1)
14  FORMAT(1FC5, 7X, 11, 11X, 11, 12X, F7.4)
16  IF(FK(I1,1))17, 25, 17
17  IF(FK(I1,2))22, 18, 22
18  RR=FK(I1,1)
  PART=RECCN(RR, INCIC)
  IF(PART)20, 20, 30
C*** CALCULO DE SUMATORIA S1, FORMA (FKC) CON F PAR
20  S1=S1+F(I1)*CCS(2*PI*FK(I1,1)*XM)
  GC TO 7
22  RR=FK(I1,1)
  PART=RECCN(RR, INCIC)
  IF(PART)23, 24, 23
C*** CALCULO DE SUMATORIA S2, FORMA (FKC) CON F IMPAR
23  S2=S2+F(I1)*CCS(2*PI*FK(I1,1)*XM)*SIN(2*PI*FK(I1,2)*YM)
  GC TO 7
C*** CALCULO DE SUMATORIA S4, FORMA (FKC) CON F PAR
24  S4=S4+F(I1)*CCS(2*PI*FK(I1,1)*XM)*CCS(2*PI*FK(I1,2)*YM)
  GC TO 7

```


PAGE 3 TUS16 LUIS SALAZAR DE PAZ

```

25 IF(I-K-1),2,26,27,26
C*** CALCULO DE SUMATORIA S2, FORMA(CKC)
26 S2=S2+F(II)*CCS(2*PI*FK(I1,2)*YM)
GC TO 7
C*** IMPRESION DE DATOS ERRACCS
27 WRITE(5,28)(FK(I1,J),J=1,2)
28 FORMAT(1FC,'ERROR DE LATO', F = ',I1,4X','K = ',I1)
F=1
L1=L1-1
30 GO TO 7
32 IF(FER-1)34,1CC,34
34 LK=1
L1=0
L2=L2-1
WRITE(5,31)
31 FORMAT(1FC,'/')
WRITE(5,32)L2
33 FORMAT(1FC,7X,'NUMERO DE DATOS OPERATIVOS= ',I2)
CC 36 J1=1,L2
36 WRITE(5,38)(FK(J1,J2),J2=1,2),F(J1)
38 FORMAT(1FC,2(7X,I1),7X,F7.4)
C*** DETERMINACION DE MATRICES CON APROXIMACION AL SEGLNDC DECIMAL
40 INCIC=1
IF(YK-C),142,42,44
42 RR=2*S1/VCI
RR=RR*.1
IF(RR)141,142,142
141 RR=-RR
142 PARI=RECCN(RR,INCIC)
IF(PARI)41,42,41
41 RR=RR+.C1
43 RC1(N1)=RR*100
44 RR=2*S2/VCI
RR=RR*.C1
IF(RR)144,145,145
144 RR=-RR
145 PARI=RECCN(RR,INCIC)
IF(PARI)45,46,45
45 RR=RR+.C1
46 RC2(M1)=RR*100
RR=4*(S4-S3)/VC2
IF(RR)47,147,147
47 RR=-RR
147 PARI=RECCN(RR,INCIC)
IF(PARI)48,49,48
48 RR=RR+.C1
49 RC3(M1,N1)=RR*100
50 L1=0
YY=C
WRITE(5,52)
52 FORMAT(1FC,9X,'Y',3X,'MATRIZ PROYECCION HCO')
WRITE(5,54)YY,(RC1(I),I=1,25)
54 FORMAT(1FC,8X,F3.1,3X,25I4)
WRITE(5,55)(RC1(I),I=26,50)
55 FORMAT(1FC,14X,25I4)
WRITE(5,56)
56 FORMAT(1FC,9X,'X',3X,'MATRIZ PROYECCION CKC')
XX=C
WRITE(5,54)XX,(RC2(I),I=1,25)
WRITE(5,55)(RC2(I),I=26,50)
WRITE(5,55)(RC2(I),I=51,75)
WRITE(5,55)(RC2(I),I=76,100)
C*** IMPRESION DE RESULTADOS DE MATRICES Y SUS GRAFICAS
WRITE(5,51)NDIF
51 FORMAT(1FH, 8X,'GRAFICO NRO. 5.5.1 ANALISIS DE LA DENSID
*'ELECTRONICA SEGUN',/,22X,'LA PROYECCION HCO',6X,
*'(GIRAFICGRAMA',/,11,1+1,1,/)
WRITE(5,170)
170 FORMAT(1H,18X,'C .C5 .1C .15 .2C .25 .3C .35 .4C'
*19X,'+---+---+---+---+---+---+')
M1=1
CC 72 I=1,L1,M1
CC 81 N1=1,1CC
61 LINE(N1)=BLAN
LINE(M1)=EJE
CC 82 IZ=1,2
62 WRITE(5,63)
63 FORMAT(1H,18X,'I+',)
IF(RC1(I))65,64,65

```

PAGE 4 TLS16 LUIS SALAZAR DE PAZ

```
64 LINE(M1)=EST  
GC TO 72  
65 J=RCI(1)+M1  
LINE(J)=EST  
72 WRITE(5,73)XN(1),LINE  
73 FORMAT(1F,10X,F4.2,4X,1CCA1)  
WRITE(5,76)NCIF  
76 FORMAT(1H1,EX,'GRAFICO NRO. 5.5.2 ANALISIS DE LA DENSIDAD ELEC.',  
*'TRONICA',/,20X,'SEGUN LA PROYECCION CKG (CIFR. ',11,',')'  
WRITE(5,58)  
58 FORMAT(19X,.0 .05 .10 .15 .20 .25 .30 .35 .40 .45 .50',  
*,/,19X,+--+--+--+--+--+--+--+--+--+--+)  
CC 82,1=1,LIM2  
CC 77,N1=1,100  
77 LINE(N1)=BLAN  
LINE(M1)=EJE  
CC 78,12=1,2  
78 WRITE(5,62)  
IF(RC2(1))GC,79,80  
79 LINE(M1)=EST  
GC TO 82  
80 J=RC2(1)+M1  
LINE(J)=EST  
82 WRITE(5,73)*M,LINE  
C*** MATRIZ RESULTANTE RO3 (DENSIDAD ELECTRONICA SOBRE FKO)  
WRITE(5,90)  
90 FORMAT(1F1,EX,'GRAFICO NRO. 5.5.3',5X,'ANALISIS DE LA CE',  
*'SICAD ELECTRONICA - SEGUN LA PROYECCION FKG')  
WRITE(5,91)(NX(N),N=1,26)  
91 FORMAT(1FO,5X,'X/Y',3X,26(' ',12),//)  
CC 92,N1=1,LIM2  
92 WRITE(5,93)YN(N1),(RC2(N1,M1),M1=1,26)  
93 FORMAT(1FC,EX,F4.2,3X,26I4)  
WRITE(5,102)NCIF  
102 FORMAT(1H1,51X,'TEI FRACIOGRAMA ',11,',')  
WRITE(5,102)(NX(N),N=27,50)  
102 FORMAT(1FC,10X,24(' ',12),//)  
CC 111,N1=1,LIM2  
111 WRITE(5,112)(RC2(N1,M1),M1=27,50)  
112 FORMAT(1FC,10X,24I4)  
100 CALL EXIT  
ENC
```

FEATURES SUPPORTED
ONE WORD INTEGERS
TICS

CORE REQUIREMENTS FOR COMMON C VARIABLES 5668 PROGRAM 1938

~~END OF COMPILATION~~

11 XEG

PAGE 1 TLS16

// JOB 7CCE

TLS16

SALAZAR

LCG DRIVE CART SPEC CART AVAIL PHY DRIVE
C000 7CCE 7CCE CCC2
4BAC CCC1

V2 M11 ACTUAL 14K CCNFIG 14K

// FOR

*CNE WCRC INTEGERS

*EXTENDED PRECISION

*LIST SOURCE PROGRAM

*ICCS(CARC,14C3 PRINTER)

INTEGER F(30),TICES(30), K(30),L(30),FS(30),FCL(30),FAS(30)
DIMENSION F2(30),FR2(30), F2CBS(30),GLIC(120)
DIMENSION IF(30),PL(30),TINT(30),
DATA GUIC/110

C*** DOCUMENTACION DEL PROGRAMA
C*** AUTER = LUIS SALAZAR DE PAZ
C*** ESTE PROGRAMA CALCULA LOS FACTORES DE ESTRUCTURA Y LAS INTENSIDADES
C*** TECNICAS Y OBSERVADAS. ADENAS LA CENTROSIMETRIA DEL CRISTAL.
C*** H, K, L = INDICES DE MILLER
C*** FS, FCL, FAS = FACTORES DE DISPERSION ATOMICA DEL AZUFRE, CERE Y
C*** ARSENICO RESPECTIVAMENTE.
C*** PL = FACTOR DE LORENZ - POLARIZACION.
C*** F = FACTOR DE ESTRUCTURA TECNICA.
C*** FCB = FACTOR DE ESTRUCTURA OBSERVADA.
C*** F2, F2CBS = F, FCB AL CUADRADO.
C*** TICES = INTENSIDAD OBSERVADA.
C*** TINT = INTENSIDAD TECNICA.
C*** TMY, FCMY, FMY = TINT, F2CBS, F2 MAYORES.
C*** TINC = INTENSIDAD TECNICA NORMALIZADA A 10.
C*** F*2 = FACTOR DE ESTRUCTURA TECNICA NORMALIZADA A 10.
C*** F(IGES)*2 = FACTOR DE ESTRUCTURA OBSERVADA AL CUADRADO NORMALIZADA.(10)

PI=3.14159
CC 4 I=1,28
READ(2,6)F(I),K(I),L(I),FS(I),FCL(I),FAS(I),IF(I),PL(I),TICES(I)
FCRMAT(311,3F4.2,11,F6.4,12)
F2CBS(I)=TICES(I)/F(I)*PL(I)
ARG1=2*PI*(.165*F(I)+.5*L(I))
ARG2=2*PI*(.333*F(I)+.245*K(I)+.95*L(I))
ARG3=2*PI*.82*F(I)
ARG4=2*PI*(.03*F(I)+.26*L(I))
ARG5=2*PI*(.14*F(I)+.875*L(I))
ARG6=2*PI*(.33*F(I)+.255*K(I)+.367*L(I))
C1=FCU(I)*(COS(ARG1)+CCS(ARG2))+FAS(I)*CCS(ARG3)+FS(I)*(CCS(ARG4)+
*CCS(ARG5)+CCS(ARG6))
S1=FCU(I)*(SIN(ARG1)+SIN(ARG2))+FAS(I)*SIN(ARG3)+FS(I)*(SIN(ARG4)+
*SIN(ARG5)+SIN(ARG6))
F2(I)=C1**2+S1**2
4 CCNTINCE
FCMY=F2CBS(I)
FMY=F2(I)
CC 9 J=1,28
IF(F2CBS(J)-FCMY)7,7,5
5 FCMY=F2CBS(J)
7 IF(F2(J)-FMY)9,9,8
8 FMY=F2(J)
9 CCNTINCE
CC 10 I=1,28
F2CBS(I)=F2CBS(I)*10/FCMY
F2(I)=F2(I)*10/FMY
FR2(I)=F2(I)**.5
10 TINT(I)=PL(I)*IF(I)*F2(I)
TMY=TINT(I)
CC 14 J=1,28
IF(TINT(J)-TMY)14,14,13
13 TMY=TINT(J)
14 CCNTINCE
WRITE(5,12)
12 FCRMAT(11,1,EX,'TABLA NRC. 5.2.1 FACTOR DE ESTRUCTURA E INTEN',
*'SICACES TECNICAS Y OBSERVADAS')
WRITE(5,15)(GLIC(J1),J1=1,110)
WRITE(5,18)
18 FCRMAT(11,7X,'I 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11',
*'I',4X,'I',5X,'I 7 I 8 I',5X,'9',6X,'I 10 I 11 I',
*'4X,'I',4X,'I')
WRITE(5,15)(GLIC(J1),J1=1,110)
15 FCRMAT(7X,110A1)



PAGE 2 TLS16

```
20  WRITE(5,20)
    FCRMAT(6X,'I','K L F-S F-CL F-AS',6X,'F**2',9X,'/F',
*5X,'P',5X,'L-P INT(S/NORM.) I(TECR) I(CBS) F(CBS)**2I')
    WRITE(5,15)(GUID(J1),J1=1,110)
    CC 28 I=1,28
    TINNO=(TINT(1)/TMY)*100.
    WRITE(5,26)
26  FCRMAT(1H,6X,'I',7X,'I',3(7X,'I'),12X,'I',10X,'I',3X,'I',9X,'I',
*12X,'I',6X,'I',10X,'I')
28  WRITE(5,30)F(1),K(1),L(1),F8(1),FCL(1),FAS(1),F2(1),FR2(1),IF(1),
*PL(1),TINT(1),TINNO,T1CBS(1),F2CBS(1)
30  FCRMAT(1H,6X,'I',3(1X,I1),3('I',F5.2), 'I',F10.4, 'I',F8.4,
* 'I',11, 'I',F7.4, 'I',F10.2, 'I',F5.1, 'I',I3,
* 'I',F7.4, 'I')
    WRITE(5,15)(GUID(J1),J1=1,110)
C*** CALCULO DE CENTROSIMETRIA
    SCFS=0.
    SFCB=0.
    CC 42 I=1,28
    FCB=F2CBS(I)**.5
    CFS=FCE-FR2(I)
    IF(CFS)40,41,41
40  CFS=-CFS
41  SCFS=SCFS+CFS
    SFCB=SFCB+FCB
42  CCNTINUE
    R=SCFS/SFCB
    WRITE(5,78)R
78  FCRMAT(1H,/,/,R=SUMATORIA DEL VALOR ABSOLUTO DE LA DIFERENCIA',
*DE LOS VALORES ABSOLUTOS DE LOS FACTORES DE ESTRUCTURA',/,
*Y CALCULADOS ENTRE, LA SUMATORIA DE LOS VALORES ABSOLUTOS DEL',
*FACTOR DE ESTRUCTURA OBSERVADO',/,33X,'R(RANDOM,ACENTROSIM.) =',
*F5.3)
    CALL EXIT
    END
```

FEATURES SUPPORTED
CNE WORD INTEGERS
EXTENDED PRECISION
ICCS

CCRE REQUIREMENTS FOR
COMMON C VARIABLES 1308 PROGRAM 1286

END OF COMPILATION

// XEC

PAGE 1 TLS16

// JOB 7CCE

TLS16

SALAZAR

LOG DRIVE	CART SPEC	CART AVAIL	PHY DRIVE
0000	7CCE	7CCE	0001
		6CCE	0000
		4EAC	0002

18. AB. 79

V2 M11 ACTUAL 16K CONFIG 16K

// FOR
*ONE WORD INTEGERS
*LIST SOURCE PROGRAM
*IOCS(CARD, 1403 PRINTER)
**LUIS SALAZAR DE PAZ **
** PROGR. ENITE **
** TABLAS **

PAGE 2 TSL16 *****

C*IMPRESION DE TITULOS *

```
C*
  DIMENSION HKL(11)
  WRITE(5,4)
  4  FORMAT(1H1,/////////)
  WRITE(5,2)
  2  FORMAT(1H0,6X,'TABLA 1.2.2',25X,'TABLA 1.2.3 DE LAS TABLAS ASTM',
    *//,23X,'DIFRACTOGRAMA 2',/,7X,'-----',
    *5X,'-----')
  WRITE(5,1)
  1  FORMAT(1H ,6X,'1 1 1 2 1 3 '
    *,'1 4 1 1 1 2 1 3 1 4 '
  )
  WRITE(5,3)
  3  FORMAT(7X,'1-----1',5X,
    *'1-----1')
  WRITE(5,6)
  6  FORMAT(7X,'1',NROI,20,I,D,IIR(OBS)I',
    *5X,'1 NROI D I IR I H K L I')
  WRITE(5,9)
  9  FORMAT(7X,'1-----1',5X,
    *'1-----1')
```

C*IMPRESION DE DATOS EN TABLA*

```
  READ(2,13)M,N
  13 FORMAT(12,12)
  DO 20 J=1,N
    READ(2,16)TE,D,IR,DIS,IRS,HKL
    16 FORMAT(F4.2,F5.4,I3,4X,F4.3,I3,11A1)
    WRITE(5,18)J,TE,D,IR,J,CIS,IRS,HKL
    18 FORMAT(1H ,6X,'1',I2,' I ',F5.2,' I ',F6.4,' I ',I3,' I ',
    *5X,'1',I2,' I ',F5.3,' I ',I3,' I ',11A1,'I')
    20 WRITE(5,21)
    21 FORMAT(1H ,6X,'1 I I I I I',5X,
    *'1 I I I I I')
    READ(2,16)TE,D,IR,DIS,IRS,HKL
    WRITE(5,18)J,TE,D,IR,J,CIS,IRS,HKL
    WRITE(5,24)
    24 FORMAT(1H ,6X,'1 I',7X,'I',8X,'I',7X,'I
    *'-----')
    DO 30 K=20,M
      READ(2,27)TE,D,IR
      27 FORMAT(F4.2,F5.4,I3)
      WRITE(5,29)K,TE,D,IR
      29 FORMAT(1H ,6X,'1',I2,' I ',F5.2,' I ',F6.4,' I ',I3,' I ')
      30 WRITE(5,31)
      31 FORMAT(1H ,6X,'1 I I I I I',5X)
      WRITE(5,33)
      33 FORMAT(1H ,6X,'-----')
    CALL EXIT
  END
```

FEATURES SUPPORTED
ONE WORD INTEGERS
IOCS

CORE REQUIREMENTS FOR
COMMON 0 VARIABLES 34 PROGRAM 644

END OF COMPILATION

// XEG

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Azaroff, Leonid V. Elements of X-Ray Crystallography. 1968.
- 2.- Barret, Charles S. Estructura de los Metales. 1957.
- 3.- Betshtin, A. Curso de Mineralogía. 1977.
- 4.- Buerger, Martin J. Crystal-Structure Analysis. 1960.
- 5.- Hurlbut, Cornelius. Manual de Mineralogía de Dana. 1974.
- 6.- IBM. HIPO : A Design Aid And Documentation Technique. 1975.
- 7.- Index (Inorganic) to the Power Diffraction File ASTM. 1966.
- 8.- Klugg, H. P. and Alexander, L. E. X-Ray Diffraction Procedures. 1954.
- 9.- Mirkin, Lev Iosifovich. Handbook of X-Ray Analysis of Polycrystalline Materials. 1964.
- 10.- Salazar De Paz, Luis. Sulfuros Naturales. Estudio de sus Estructuras y sus Impurezas. 1978.
- 11.- Sands, Donald E. Introducción a la Cristalografía. 1968.
- 12.- Stout G. H. and Jensen L. H. X-Ray Structure Determination. 1968.
- 13.- The International Union of Crystallography. International Tables for X-Ray Crystallography. 1965.
- 14.- Wychoff, H. Crystal Structures. 1957.